



Cristallisation et agglomération de particules d'hydrate de fréon dans une émulsion eau dans huile : étude expérimentale et modélisation

Emilie Colombel

► To cite this version:

Emilie Colombel. Cristallisation et agglomération de particules d'hydrate de fréon dans une émulsion eau dans huile : étude expérimentale et modélisation. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008. Français. NNT : . tel-00372517

HAL Id: tel-00372517

<https://theses.hal.science/tel-00372517>

Submitted on 1 Apr 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 505 GP

THÈSE

présentée par

Emilie COLOMBEL

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

CRISTALLISATION ET AGGLOMERATION DE PARTICULES D'HYDRATE DE FREON DANS UNE EMULSION EAU DANS HUILE : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION

soutenue à Rueil Malmaison, le 10 décembre 2008

Membres du jury

Président :	Bernard GUY	Maitre de Recherche, Ecole des Mines de Saint Etienne
Rapporteurs :	Léa METLAS-KOMUNJER	Professeur, UTC, Compiègne
	Jean-Pierre BELLOT	Professeur, Ecole des Mines de Nancy
Examineur(s) :	Thierry PALERMO	Docteur, Ingénieur de Recherche, IFP, Rueil Malmaison
Directeur(s) de thèse :	Frédéric GRUY	Maître de recherche, Ecole des Mines de Saint Etienne

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier très chaleureusement Thierry Palermo, Loic Barré et Frédéric Gruy d'avoir encadré ma thèse pendant ces trois années. Un grand merci pour votre présence, votre patience, votre soutien très régulier, vos conseils ainsi que la confiance et l'indépendance que vous m'avez accordées. Ce fut très agréable de travailler avec vous dans une ambiance toujours positive et constructive.

Je remercie également Mr Jacques Jarrin de m'avoir accueillie dans la division chimie et physico-chimie appliquées de l'IFP à Rueil Malmaison ainsi que toutes les personnes de l'IFP qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse : merci Anne M., Yves, Patrick, Brigitte, Anne S., Jalel, Laurent, Aurélie, Eric, Nathalie, Alain, Isabelle, Sylvie, Corinne, Jacqueline, Jérémie, Anthony, Amandine J'en oublie certainement beaucoup mais je pense que ceux qui me liront se reconnaîtront. Sans toutes ces personnes, ce travail de thèse n'aurait pas été aussi abouti et agréable; ce fut un plaisir de travailler avec chacun de vous, autant pour des raisons professionnelles et scientifiques que personnelles.

Je tiens également à saluer les membres du laboratoire SPIN de l'école des Mines de Saint Etienne. Même si je n'ai fait que de brèves apparitions à l'école des Mines, vous avez toujours été très accueillant avec moi. Je n'oublierai notamment pas les moments qu'on a pu partager au congrès de Vancouver.

Je remercie également Léa Metlas-Komunjer, Jean-Pierre Bellot et Bernard Guy d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse, d'avoir rapporté mes travaux, de s'être investi dans leur lecture et d'avoir fait des remarques constructives à l'occasion de ma soutenance de thèse.

Un grand merci à mes amis thésards de l'IFP que j'ai eu le bonheur de rencontrer au cours des trois ans. ans votre soutien, sans ces moments passés à discuter de nos travaux, de nos doutes, de nos avenir respectifs je n'en serai pas là maintenant. Un merci tout particulier à Reda, Gaby, Céline, Nadine, Elodie, Aurélien, Luc, Nadège, Alex, Carlos, Patrice, Maria, David ... Je m'arrête ici car la liste est longue mais je n'oublie pas les autres ! Mon expérience de membre de l'association des doctorants m'a également beaucoup apportée d'un point de vue professionnel et personnel, ce fut une bonne expérience et je n'oublierai jamais ce voyage d'étude organisé au Canada qui fut l'aboutissement de cette année d'investissement dans l'association.

Et enfin je tiens à remercier ma famille et tous mes amis qui ont été là pour moi pendant ces 3 ans. Un merci particulier à tous les membres de la « Stammtisch » qui ont suivi semaines après semaines l'évolution de mon travail et de mon moral. Pour résumer, merci à tous de m'avoir soutenue et supportée (dans les deux sens du terme ...) dans les pires moments et d'avoir partagé ces instants de bonheur dans les meilleurs moments et il y en a eu de grands !

NOMENCLATURE	10
INTRODUCTION	13
Le contexte industriel	14
Objectifs du travail	15
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	17
I.1 Les émulsions pétrolières	18
I.1.1 Généralités	18
I.1.2 Les asphaltènes	18
I.1.2.1 Définition et structures des asphaltènes	18
I.1.2.2 Extraction et composition	19
I.1.2.3 État de floculation des asphaltènes	20
➤ Généralités	20
➤ Floculation des asphaltènes dans le cas de notre étude	21
I.2 Les hydrates	22
I.2.1 Origine et formation d'un hydrate	22
I.2.2 Les hydrates de gaz	25
I.2.3 les hydrates de Fréon: hydrates "modèles"	26
I.3 La cristallisation des hydrates	27
I.3.1 Cristallisation des hydrates de gaz	27
I.3.1.1 Thermodynamique	27
I.3.1.2 Force motrice de la cristallisation	29
➤ Le sous-refroidissement [Vysniauskas, 1982]	30
➤ La fugacité [Natarajan, 1994]	30
➤ Le potentiel chimique de l'eau [Skovborg, 1992]	31
➤ L'enthalpie libre du système [Christiansen, 1994]	31
➤ Le potentiel chimique de l'hydrate [Kashkiev, 2002]	31
I.3.1.3 Modèle cinétique de cristallisation des hydrates	32
➤ Le modèle de Vysniauskas et Bishnoi	32
➤ Le modèle d'Englezos	34
➤ Le modèle de Skovborg et Rasmussen	36
➤ Le modèle de Herri	37
➤ Le modèle de Hamed	39
➤ Conclusions	41
I.3.2 Cristallisation des hydrates de Fréon	41
I.3.2.1 Thermodynamique	41
I.3.2.2 Cinétique	44
I.4 L'agglomération des particules d'hydrate	47
I.4.1 Introduction	47
I.4.2 Mise en évidence d'une agglomération induite par le contact entre une goutte d'eau et une particule d'hydrate	49
I.4.2.1 Mise en évidence expérimentale	49
➤ Pouvoir anti-agglomérant de différentes huiles brutes [Palermo, 2005 a]	49
➤ Cinétique de formation des hydrates pendant un test isotherme	52

➤ Mécanisme de cristallisation/agglomération.....	54
I.4.2.2 Modélisation par bilan de population du mécanisme d'agglomération par contact	54
➤ Modélisation d'agglomération par contact avec ponts capillaires.....	54
➤ Modélisation de l'agglomération par contact simplifié.....	58
I.4.3 Mise en évidence du processus d'agglomération limitée par le cisaillement: <i>Shear Limited Agglomeration SLA</i>	60
I.4.3.1 Mise en évidence expérimentale.....	61
➤ Modèle des suspensions concentrées agrégées [Snabre, 1998]	61
➤ Comparaison entre le modèle et l'expérience [Camargo , 2002]	62
I.4.3.2 Modélisation de l'agglomération limitée par le cisaillement SLA	64
➤ Contexte	64
➤ Tests et carte de prédiction.....	64
I.4.4 Conclusion et perspectives du travail de modélisation	66

CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALE..... 68

II.1 Choix du système d'étude : émulsion modèle..... 69

II.1.1 Les asphaltènes.....	69
II.1.2 Élaboration d'une émulsion.....	70
II.1.3 Le système glace.....	70
II.1.4 Le système hydrate	71

II.2 Méthodes de caractérisation 72

II.2.1 Mesures rhéologiques.....	73
II.2.1.1 Principe et description du régime d'écoulement utilisé : écoulement de type Couette [Couarraze, 2000]	73
II.2.1.2 Appareillage.....	76
➤ AR 2000 de TA Instrument.....	76
➤ MRC 301 d'Anton Paar.....	77
II.2.1.3 Exploitations des mesures et des résultats.....	77
II.2.2 Relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire	78
II.2.2.1 Notions de relaxométrie RMN [Canet, 2002], [Flauder, 2006]	79
➤ La relaxation longitudinale	80
➤ La relaxation transverse.....	80
II.2.2.2 Méthodes de mesures : description des séquences de pulse.....	80
➤ La mesure de Free Induction Decay FID.....	80
➤ Mesure d'écho solide.....	83
➤ La mesure du temps de relaxation T_2 des liquides par la méthode de Carr-Purcell et Meiboom-Gill CPMG	84
➤ La relaxation à l'interface liquide solide	85
➤ Application de cette méthodologie à des suspensions de Latex : validation de la méthode.....	87
II.2.2.3 Appareillage.....	90
II.2.2.4 Exploitation des mesures	91
II.2.3 Microscopie Optique	94
II.2.4 Méthodes complémentaires: mesures de calorimétrie différentielle (DSC) et de réfractométrie	95
II.2.4.1 Mesures de calorimétrie Différentielle à Balayage ou DSC.....	95
II.2.4.2 Mesures d'indice de réfraction	96

CHAPITRE 3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX 98

III.1 Cristallisation et agglomération de particules de glace dans une phase hydrocarbure.....	99
III.1.1 Description des deux systèmes de suspension de glace (XA et XDA)	99
III.1.1.1 État de floculation des asphaltènes, le tensioactif de l'émulsion.....	99
III.1.1.2 Taille des gouttes d'eau en émulsion	100
III.1.2 Cinétique de cristallisation des gouttes d'eau en particules de glace et d'agglomération des particules de glace	106
III.1.2.1 Temps de latence avant la cristallisation: temps d'induction t_i et avant l'agglomération: temps d'apparition t_a	107
➤ Émulsion eau dans xylène + asphaltène XA.....	108
➤ Émulsion eau dans xylène/dodécane + asphaltène XDA	109
III.1.2.2 Temps de cristallisation des gouttes d'eau en glace et temps d'agglomération des particules de glace	109
➤ Émulsion eau dans xylène + asphaltène XA.....	110
➤ Émulsion eau dans xylène/dodécane + asphaltène XDA	112
III.1.2.3 Taux de conversion des gouttes d'eau en particules de glace	115
III.1.3 Comparaison des deux systèmes glace : rôle de la physico chimie de l'interface dans la cristallisation et l'agglomération d'une suspension.....	116
III.1.3.1 Cinétique de cristallisation et d'agglomération des gouttes d'eau en particules de glace	116
➤ Cristallisation.....	116
➤ Agglomération.....	117
III.1.3.2 Observation de la cristallisation et de l'agglomération dans les deux types d'émulsion au repos par microscopie optique	117
III.2 Cristallisation et agglomération de particules d'hydrate de Fréon dans une phase hydrocarbure.....	120
III.2.1 Description de l'émulsion eau dans xylène avec ajout de Fréon	120
III.2.1.1 Description générale.....	120
III.2.1.2 Taux de conversion de l'eau en hydrate	122
III.2.2 Cinétique de cristallisation des gouttes d'eau en hydrate et d'agglomération des particules d'hydrate	123
III.2.2.1 Temps de latence avant la cristallisation t_i et avant l'agglomération t_a	123
➤ Temps d'induction t_i de la cristallisation mesuré par RMN	123
➤ Temps d'apparition t_a de l'agglomération mesuré par rhéologie	124
➤ Comparaison des temps de latence.....	125
III.2.2.2 Temps de cristallisation des gouttes d'eau en particules d'hydrate et temps d'agglomération	125
➤ Temps de cristallisation Δt_{crist} des gouttes d'eau en particules d'hydrate	125
➤ Temps d'agglomération Δt_{aggl} des particules d'hydrate	127
➤ Comparaison des temps de cristallisation Δt_{crist} et d'agglomération Δt_{aggl}	129
III.2.2.3 Détermination de la taille des agrégats par RMN	129
III.2.2.4 Observation de la transformation des gouttes d'eau en hydrate par microscopie optique.....	130
III.3 Étude rhéologique des suspensions de glace et d'hydrate	132
III.3.1 Caractérisations rhéologiques des systèmes	132
III.3.1.1 Les suspensions de glace dans le système XA	132
III.3.1.2 Les suspensions de glace dans le système XDA	135
III.3.1.3 Les suspensions d'hydrates dans le système XFA.....	137

III.3.1.4 Interprétations et limitations	139
➤ Interprétations des rhéogrammes	139
➤ Limitations de la mesure	140
III.3.2 Dissociation des cristaux	141
III.3.3 Caractérisation de l'état final de la suspension	142
III.3.3.1 Loi de puissance	142
III.3.3.2 Interprétations des résultats et limitations	145
➤ Paramètres de structure des agrégats	145
➤ Limitations : erreurs de mesures et sensibilités des paramètres	148
III.4 Récapitulatif de l'étude expérimentale	151

CHAPITRE 4 : INTERPRETATIONS ET MODELISATION..... 154

IV.1 Comportement rhéologique des suspensions en formation : glace et hydrate..... 155

IV.1.1 Comportement général de l'évolution de la viscosité	155
IV.1.1.1 Description de l'augmentation de viscosité (étape a)	157
IV.1.1.2 Interprétation du pic et de la diminution de la viscosité (étape b)	158
➤ Modèle de rupture ou d'érosion des agglomérats	158
➤ Modèle de réarrangement des agglomérats	160
IV.1.1.3 État final des suspensions de glace et d'hydrate (étape c): modèle d'agglomération limité par le cisaillement SLA	160
IV.1.2 Comparaison des suspensions étudiées : XA, XDA et XFA	162
IV.1.2.1 Le système XA	162
IV.1.2.2 Le système XDA	162
IV.1.2.3 Le système XFA	164
IV.1.3 Modélisation quantitative de l'évolution de suspensions par bilan de population	165
IV.1.3.1 Mise en équation du mécanisme d'agglomération (sans rupture)	165
IV.1.3.2 Mise en équation du mécanisme de rupture	167
IV.1.3.3 Discussion sur le choix des noyaux d'agglomération et de rupture	168
➤ Le noyau d'agglomération	168
➤ Le noyau de rupture	169
IV.1.3.4 Évolution de la viscosité et paramètres à déterminer	171

IV.2 Confrontation des modèles aux expériences pour les suspensions d'hydrate 172

IV.2.1 Introduction sur la cristallisation des hydrates	172
IV.2.1.1 Cinétique de cristallisation de l'hydrate de Fréon	172
➤ Transfert de matière	172
➤ Transfert de chaleur	173
IV.2.1.2 Description thermodynamique du système dans la cellule rhéologique	173
IV.2.2 Tests de sensibilité des paramètres du modèle	174
IV.2.2.1 Le modèle d'agglomération/rupture avec les noyaux simplifiés	174
➤ Influence de la variation de la pression de cohésion τ_1	175
➤ Influence de la valeur du cisaillement	176
➤ Influence des temps caractéristiques θ_a/θ_k et θ_k	177
➤ Influence de la dimension fractale D	178
➤ Influence de la fraction volumique	179
IV.2.2.2 Le modèle d'agglomération / rupture avec une dépendance de la taille dans le noyau de rupture	180
➤ Influence de la fraction volumique	180
➤ Influence de la dimension fractale	181

➤ Influence du rapport des temps caractéristiques d'agglomération et de cristallisation $\frac{\theta_a}{\theta_k}$	182
IV.2.3 Comparaison aux résultats expérimentaux. Identification des paramètres	184
IV.2.3.1 Comparaison du modèle SLA au modèle d'agglomération / rupture basé sur un bilan de population	184
IV.2.3.2 Application du modèle de bilan de population à quelques courbes expérimentales	186
IV.2.3.3 Conclusions : discussion à propos des paramètres du modèle et limitations	190
➤ Comparaison de l'état stationnaire entre le modèle de bilan de population et le modèle d'agglomération limitée par le cisaillement SLA	190
➤ Discussion à propos des paramètres du modèle.....	190
➤ Conclusions du travail de modélisation.....	192
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	193
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	196

NOMENCLATURE

Notations

a	aire interfaciale par unité de volume	m^2/m^3
$A_{cristal}$	aire du cristal	m^2
$A_{k,i}$	paramètres de Langmuir	-
$A_{(g-l)}$	aire interfaciale gaz/liquide	m^2
A_p	surface totale de l'interface eau / gaz	m^2
$\rightarrow B$	champ magnétique	T
$B_{k,i}$	paramètres de Langmuir	-
c	fraction massique	-
C_{eq}	solubilité du Fréon	$g.L^{-1}$
$C_{i,j}$	paramètre de Langmuir	-
C_{w0}	concentration initiale en eau	mol/m^3
C	couple	N.m
d	dimension du processus de cristallisation	-
d_a	diamètre d'un agrégat	μm
d_p	diamètre d'une particule	μm
D	dimension fractale	-
D^*	coefficient de diffusion du gaz dans le liquide	$L^2.s^{-1}$
$D_{pipeline}$	diamètre de la conduite	m
E_a	énergie d'activation	J
f	fugacité	MPa
f_b	fraction volumique en solvant	-
$f_{liée}$	fraction volumique en solvant à l'interface	-
F_a	force d'adhésion entre 2 particules	mN
g	champ de pesanteur = 9.8	$N.kg^{-1}$
G	vitesse de croissance linéaire	$m.s^{-1}$
G_d	vitesse de croissance par diffusion	$m.s^{-1}$
G_r	vitesse de croissance par réaction d'intégration au cristal	$m.s^{-1}$
h	constante de Planck = $6.62.10^{-34}$	J.s
H	constante de Henry	MPa
Ha	critère de Hatta	-
$J(t)$	probabilité de cristallisation par unité de temps et de volume	-
k_{agg}	constante cinétique d'agglomération	s^{-1}
k_B	constante de Boltzmann	J/K
k_G	constante cinétique de cristallisation	s^{-1}
k_r	coefficient cinétique d'incorporation des molécules de gaz dans le cristal	$m.s^{-1}$
k_r	constante de réaction type Arrhénius	$m.s^{-1}$
K	constante globale de vitesse en cinétique	$m.s^{-1}$
K	consistance en rhéologie	
$K_{i^{agglo}}$	constante cinétique d'agglomération pour un agrégat de i particules	s^{-1}
K_{i^A}	constante cinétique d'agglomération normalisée	s^{-1}
$K_{i^{frag}}$	constante cinétique de rupture pour un agrégat de i particules	s^{-1}
K_{i^F}	constante cinétique de rupture normalisée	s^{-1}
$K_{i,j}$	constante cinétique d'agglomération pour un agrégat	s^{-1}

	contenant i particules à un temps j	
L_{pipeline}	longueur de la conduite	m
M	amplitude de l'aimantation	-
N_{gaz}	nombre de mole de gaz	-
N	nombre d'entités (de protons dans le cas de la RMN)	-
n	nombre de moles	mol
n	indice de réfraction (chapitre III)	-
$n(r,t)$	nombre de gouttelettes d'eau cristallisées au cours du temps	-
n_{eau}	nombre de molécules d'eau	-
N'	concentration en nombre de particules	-
N_0	nombre de gouttes d'eau	-
$N_{1,i,j}$	nombre d'agrégats contenant 1, i ou j particules	-
N_k	nombre de cavités de type k	-
P	pression	Pa
Q	débit dans la conduite	$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$
r_p	rayon d'une particule	μm
R	constante des gaz parfaits	J.K^{-1}
S	facteur de structure de Gmachowski	-
S_0	surface spécifique	m^2/g
t	temps	s, min ou h
t_a	temps d'apparition avant agglomération	min
$t^{1/2}$	temps $^{1/2}$	min
T	température	$^{\circ}\text{C}$
T_F	température de fusion	$^{\circ}\text{C}$
T_m	temps de transfert de matière	s
T'_m	temps caractéristique de cristallisation d'une goutte	s
T_{th}	temps de transfert de chaleur	ms
T_2	temps de relaxation spin-spin	s
T_2^+	temps caractéristique du aux inhomogénéités de champ	ms
T_2^*	temps de relaxation mesuré par l'appareil	ms
U_L	vitesse du liquide dans la conduite	m.s^{-1}
v	vitesse	m.s^{-1}
$V_{\text{sédimentation}}$	vitesse de sédimentation	m.s^{-1}
V_{cristal}	volume du cristal	m^3
V	volume molaire	m^3/mol
x	coefficient relatif à la structure et au mécanisme de rupture pour un agrégat	-
x	fraction massique	-
x_w	fraction molaire de l'eau	-
$X_{i,k}$	fraction de cavités de type k occupées par un hydrate de rang k	-
y_l	épaisseur d'un film	m
z	épaisseur de la couche de solvant lié	nm

Symboles grecs

α	efficacité d'agglomération	-
α_2	constante de proportionnalité	-
γ	rapport gyromagnétique	-
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement	s ⁻¹
γ_w	coefficient d'activité de l'eau	-
ΔF_c	énergie libre minimale pour former un cluster de taille unique	J
ΔP	perte de charge	Pa
Δt_{crist}	temps de cristallisation	min
Δt_{agglo}	temps d'agglomération	min
θ_a	temps caractéristique d'agglomération	s
$\theta_{a,i}$	temps caractéristique d'agglomération	s
$\theta_{\text{frag},i}$	temps caractéristique de rupture	s
θ_k	temps caractéristique de cristallisation	s
μ	viscosité en rhéologie	Pa.s
μ	potentiel chimique dans le chapitre 1	-
$\mu_{0,1,2}$	moment d'ordre 0, 1 ou 2 de distribution en taille de cristaux d'hydrate	-
v	nombre d'hydratation	-
ρ	masse volumique	g.m ³
σ	écart type	-
σ_i	pression de cohésion	Pa
τ	temps inter écho en RMN	ms
τ	contrainte en rhéologie	Pa
τ_0, τ_1, τ_2	pression de cohésion dans le chapitre modélisation	Pa
τ_{paroi}	contrainte à la paroi	Pa
$\varphi(t)$	fonction de distribution des temps d'induction dans les gouttes de l'émulsion	-
$\varphi(R,t)$	densité de distribution de taille de particules de rayon R à un temps t	-
$\Phi(r,t)$	fraction volumique de gouttes d'eau transformées en hydrate au temps t et à la position r	-
Φ	fraction volumique	-
$\Phi_{a,S}$	fraction volumique locale à la surface d'un agrégat	-
Φ_{eff}	fraction volumique effective	-
χ	taux de conversion	-
$\rightarrow \omega$	fréquence de Larmor	Hz
ω_0	vitesse angulaire	rad.s ⁻¹
$\omega_{i,k}$	potentiel d'interaction gaz-eau	-

INTRODUCTION

Le contexte industriel

Lors de la production offshore du pétrole, à la fois pétrole brut, gaz (méthane, éthane, propane en particulier) et eau sont extraits du sous-sol. Pendant le transport de ces fluides entre le puits et la plate forme de production par des conduites, eau et pétrole forment une émulsion. Un schéma de la complétion sous marine offshore est présenté sur la figure ci-dessous.

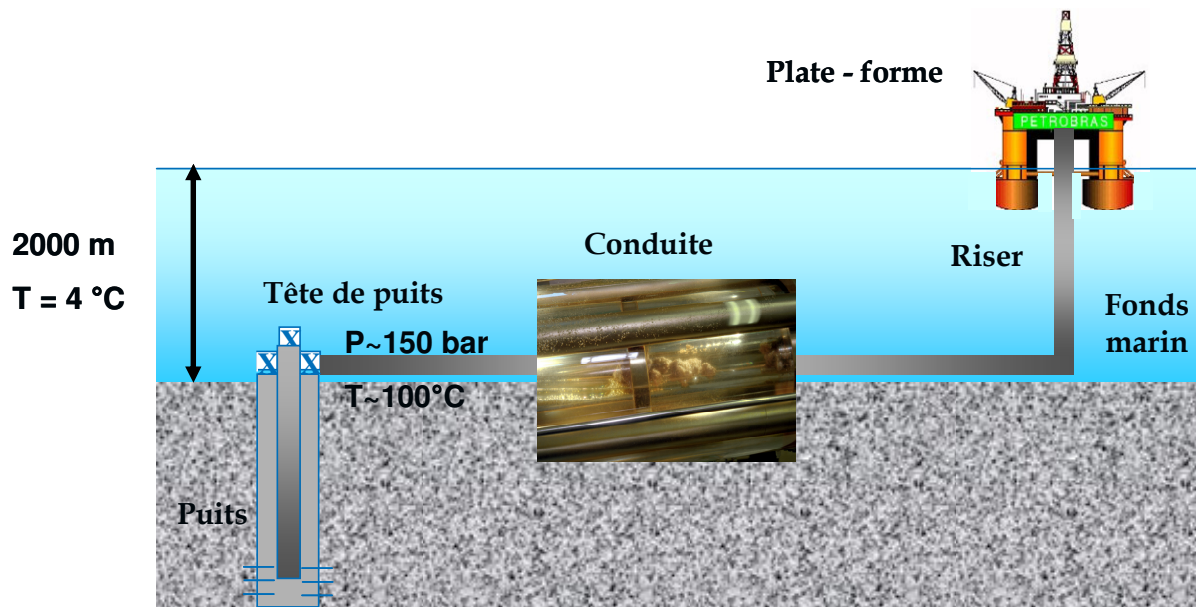


Schéma de la complétion sous-marine

Les conditions de haute pression (> 10 MPa) et basse température (quelques degrés Celsius), existant dans cet environnement favorisent la formation de particules d'hydrate de gaz. Celles-ci peuvent s'agglomérer et former progressivement un bouchon qui obstrue la conduite, entraînant un arrêt de l'extraction.

Deux méthodes sont actuellement utilisées pour éviter ces problèmes opérationnels :

- La première consiste simplement à éviter que les conditions de température soient telles que la formation des hydrates est possible. Pour cela, la plate-forme est placée le plus près possible du puits pour raccourcir la distance de transport et/ou les propriétés isolantes de la conduite sont améliorées. Ces solutions sont très onéreuses et ne correspondent pas aux projets futurs car les distances entre puits et plate-forme doivent s'accroître du fait de l'exploitation de réserves de plus en plus profondes.

- La seconde méthode consiste à injecter dans l'écoulement un inhibiteur thermodynamique, tel que le méthanol, qui abaisse la température de la zone de stabilité des hydrates. Mais cette solution est polluante et chère en raison des quantités d'alcool à injecter très importantes (jusqu'à 50% en masse par rapport à l'eau). Depuis une dizaine d'années, l'industrie pétrolière fait un effort important de recherche pour développer des inhibiteurs "verts" efficaces à faible dose. Ces nouveaux additifs sont de 2 catégories: les inhibiteurs cinétiques, qui évitent ou retardent la croissance des cristaux d'hydrates, et les anti agglomérants, qui évitent une forte aggrégation entre les cristaux d'hydrate une fois qu'ils sont formés.

Objectifs du travail

L'objectif de ce travail est d'essayer de mieux comprendre le mécanisme de cristallisation et d'agglomération des particules d'hydrate de gaz dans les émulsions eau dans huile. Pour étudier ce mécanisme, il a été choisi d'utiliser un système modèle : eau, xylène, asphaltène et Fréon. L'émulsion modèle eau dans xylène/asphaltène est mise en présence de Fréon pour former un hydrate modèle: l'hydrate de Fréon. Ce système illustre bien ce qui se passe dans les conduites car souvent l'eau puisée avec le pétrole est dispersée par des tensioactifs naturellement présents dans la phase huile. Le Fréon représente bien l'action du méthane car, tout comme ce dernier, il est soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau. Il permet ainsi de bien rendre compte du phénomène de transfert du gaz entre la phase huile et la phase eau pendant la formation d'hydrate.

L'avantage de l'hydrate de Fréon est sa capacité de formation à pression atmosphérique (et à basse température) ce qui va permettre d'utiliser des techniques de caractérisation ne nécessitant pas la mise en œuvre de systèmes de régulation de pression. Les deux principales techniques qui vont permettre d'étudier la cristallisation/agglomération des particules d'hydrate de gaz sont la rhéologie et la relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire.

La formation des cristaux d'hydrate sera étudiée en faisant varier la physicochimie de l'interface eau/huile et la nature des cristaux afin de mieux comprendre et de pouvoir modéliser le mécanisme de cristallisation/agglomération des particules d'hydrates.

La première partie de ce mémoire présente la bibliographie relative aux hydrates et à la cinétique de cristallisation et d'agglomération des particules d'hydrate de méthane et de Fréon. La démarche méthodologique pour mener cette étude est explicitée dans un second chapitre. Les résultats expérimentaux obtenus sont détaillés et discutés dans un troisième chapitre. Leur interprétation et une modélisation du couplage rhéologie-cristallisation-agglomération sont présentées dans le dernier chapitre. Finalement, une conclusion générale et les perspectives de ce travail seront présentées.

Cette étude a été réalisée à l'Institut Français du Pétrole à Rueil Malmaison (92) en partenariat avec l'école des mines de Saint Etienne pour le cadre administratif. L'étude expérimentale s'est déroulée 100% à l'IFP et la modélisation s'est déroulée à la fois à l'IFP et à l'école des Mines de Saint Etienne.

CHAPITRE 1 :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Les émulsions pétrolières

1.1.1 Généralités

Lors de l'extraction du pétrole brut, à la fois du pétrole et de l'eau sont produits. Pendant leur transport dans les pipelines du sous-sol vers les plates formes, sous l'action de l'écoulement, l'eau et le pétrole brut forment une émulsion. Généralement, il s'agit d'une émulsion de gouttes d'eau dans la phase continue pétrole.

De façon générale, la stabilité des gouttes d'eau dans la phase huile (ou de gouttes d'huile dans la phase eau) dépend essentiellement du choix du tensioactif, de l'énergie dépensée pour disperser un liquide dans l'autre et des fractions massiques d'eau et d'huile.

Le choix du tensioactif est très important pour la stabilité de l'émulsion. Les composés tensioactifs ou surfactants (terme anglais) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales. Ce composé est amphiphile c'est-à-dire qu'il comporte deux parties de polarités différentes. Pour les émulsions pétrolières, les tensioactifs sont à la fois lipo et hydrophile. **[Larpent, Techniques de l'ingénieur, Tensioactifs]**

La stabilité des émulsions pétrolières est due aux molécules tensioactives naturelles contenues dans le pétrole qui forment un film rigide autour des gouttelettes d'eau prévenant ainsi leur coalescence. Les molécules participant à cette stabilisation sont les asphaltènes, les résines et de manière plus générale, d'autres molécules polaires.

1.1.2 Les asphaltènes

1.1.2.1 Définition et structures des asphaltènes

Les molécules de grand poids moléculaire, contenues dans les pétroles bruts contiennent en général les éléments carbone, hydrogène, soufre, azote et oxygène. Ces grosses molécules tendent à s'agglomérer pour donner des micelles appelées asphaltènes qui existent à l'état dispersé dans le milieu hydrocarbure des pétroles bruts. Ces asphaltènes restent concentrés dans les coupes pétrolières les plus lourdes, non distillables et constituent le principal obstacle aux opérations de conversion profonde des produits pétroliers. Ils sont les constituants les plus polaires et de poids moléculaires les plus importants du brut. Les métaux, essentiellement le Nickel et le Vanadium, présents en faible quantité dans les pétroles bruts ou les coupes pétrolières, sont contenus au sein des grosses molécules d'asphaltènes.

Les asphaltènes représentent une des fractions les moins valorisables des fluides pétroliers et sont souvent nuisibles à l'industrie pétrolière. En effet, ils sont à l'origine d'un grand nombre de problèmes qui subsistent de l'extraction du pétrole jusqu'au raffinage en passant par le transport. Les principales difficultés liées aux asphaltènes résultent de leur teneur élevée en métaux lourds qui sont des poisons pour les catalyseurs et posent des soucis de corrosion, de leur propriété à augmenter la viscosité des bruts lourds, le fait qu'ils forment des dépôts et enfin les difficultés qu'ils entraînent à l'émulsification.

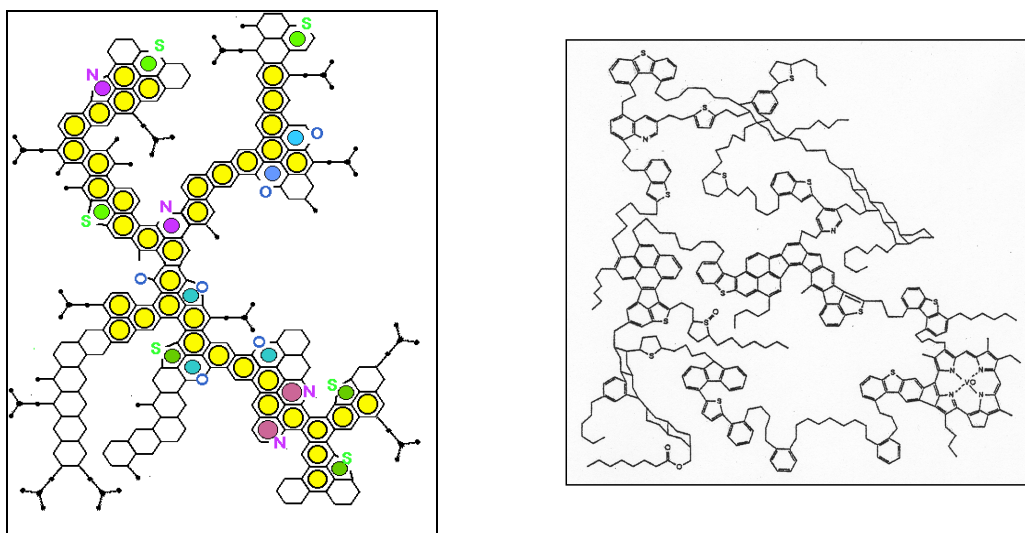


Figure I. 1 : Exemples de représentation schématique d'une molécule d'asphaltène [Arla, 2006]

Le carbone et l'hydrogène sont les deux principaux constituants des asphaltènes. Leur rapport atomique H/C se situe entre 0,9 et 1,2. Ils sont représentés sous la forme d'une structure très ouverte avec des séries de noyaux aromatiques liés par des chaînes alkyles qui donnent à la molécule une certaine mobilité (Figure I. 1)

Il est très difficile d'associer une seule formule chimique à l'ensemble des asphaltènes présents dans un brut et donc impossible de généraliser une formule quelle que soit l'origine du brut. Il existe également une forte polydispersité au sein d'un même brut. Cependant la masse molaire des asphaltènes est estimée entre 500 et 1000 g.mol⁻¹.

La structure des asphaltènes leur donne un caractère amphiphile. En effet, le carbone et l'hydrogène sont de nature apolaire et les hétéroatomes, eux, de nature polaire ce qui confère aux asphaltènes leurs propriétés tensioactives. Les asphaltènes s'adsorbent donc naturellement à l'interface eau/huile d'une émulsion de façon à ce que les hétéroéléments soient en contact avec la phase eau et le squelette hydrocarboné avec la phase huile. Le caractère amphiphile des asphaltènes est complété par le fait qu'ils sont capables de s'organiser en formant une couche épaisse (comme une sorte de peau) à l'interface eau/huile qui entoure les gouttes d'eau et ainsi empêche, ou du moins ralentit, leur coalescence.

I.1.2.2 Extraction et composition

Les asphaltènes se présentent sous forme de solides friables marrons sombres voire noirs et n'ont pas de points de fusion définis. Ils sont obtenus à partir du pétrole, par addition de solvant non polaire dont la tension de surface est inférieure à 25.10⁻³ N.m⁻¹ à 25°C. Ils sont solubles au-delà de cette valeur de tension de surface [Speight, 2004]. Les différents solvants qui obéissent à ces propriétés sont répertoriés dans le Tableau I. 1.

solvant non polaire dont la tension de surface < 25 dyne.cm ⁻¹	naphta de pétrole à bas point de fusion, ether de pétrole, n-pentane, iso-pentane, n-heptane...
solvant non polaire dont la tension de surface > 25 dyne.cm ⁻¹	toluène, xylène, pyridine, carbone disulfide, tétrachlorure de carbone, benzène...

Tableau I. 1 : Propriétés des solvants non polaires permettant d'extraire les asphaltènes

Les bruts pétroliers sont constitués à la fois d'Asphaltènes, insolubles dans l'heptane à reflux mais solubles dans le toluène, et de maltènes (composés Saturés, Aromatiques et Résines). Les asphaltènes étant par définition insolubles dans l'heptane, cette propriété est utilisée pour les précipiter puis les séparer de la fraction liquide (maltènes+heptane) par un système de filtration. Cette méthode est appelée séparation **SARA**, décrite par la Figure I. 2.

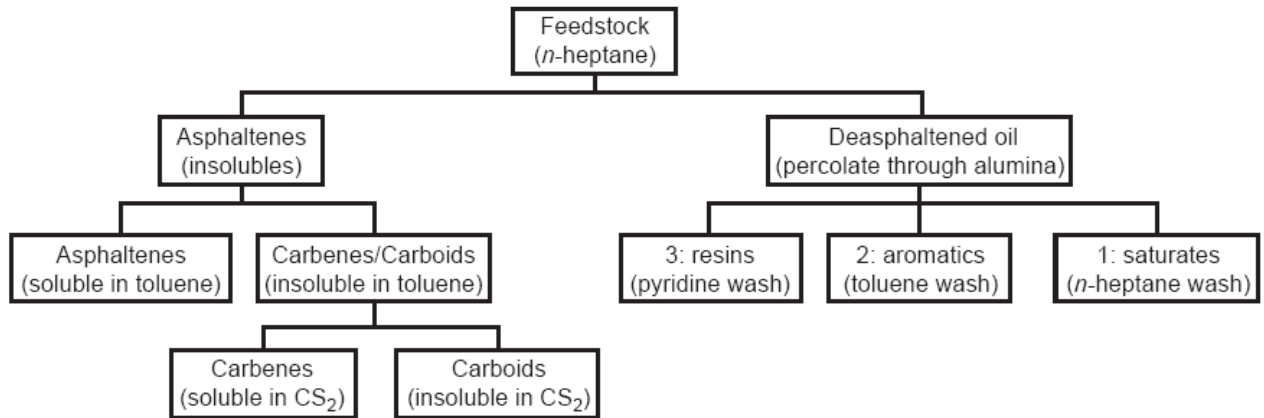


Figure I. 2 : Méthode de fractionnement SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes) d'un brut pétrolier [Speight, 2004]

I.1.2.3 État de floculation des asphaltènes

➤ Généralités

Les asphaltènes, du fait de leur structure chimique, ont tendance à s'associer entre eux (Figure I. 3).

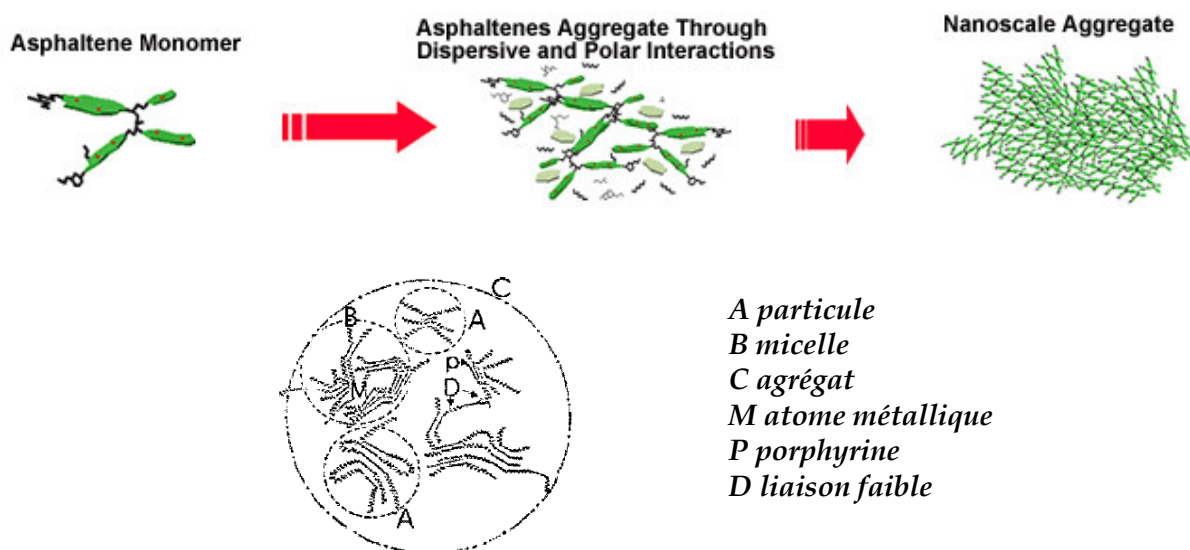


Figure I. 3 : Schéma de l'agrégation d'asphaltènes [Yen, 1967], [Hoebler-Poteau, 2006], [Kilpatrick, 2005]

Les différents types de liaisons mises en jeu sont les suivantes:

- ❖ les liaisons π donneur - π accepteur
- ❖ les liaisons hydrogène
- ❖ les forces de Van der Waals
- ❖ les liaisons de covalence entre les substituants aliphatiques des feuillets
- ❖ les liaisons entre métaux (Ni et V) et parties hautement insaturées

Les asphaltènes ont la capacité de flocculer ou de se dissoudre selon le solvant dans lequel ils sont plongés, la température et leur concentration. L'état de floculation des asphaltènes a une influence directe sur la stabilisation de l'émulsion [Mac Lean, 1997]. En effet, ils sont plus efficaces, c'est à dire qu'ils stabilisent mieux l'émulsion, quand ils sont proches du seuil de floculation.

➤ *Floculation des asphaltènes dans le cas de notre étude*

Notre étude traite d'émulsions eau dans huile. Trois types de phase huile sont étudiées:

- L'orthoxyène C_8H_{10}
- Un mélange Orthoxyène/Dodécane $C_{12}H_{26}$
- Un mélange Orthoxyène/ Trichlorofluorométhane CCl_3F

L'orthoxyène, appelé plus simplement xylène dans la suite, a la capacité de solubiliser les asphaltènes. Au contraire, le dodécane et le trichlorofluorométhane, appelé plus simplement Fréon 11, les font flocculer.

En ce qui concerne l'émulsion dont la phase continue est le xylène, les asphaltènes sont dissous et stabilisent moins bien les gouttes d'eau en émulsion. Pour les mélanges xylène + dodécane et xylène + Fréon 11, les proportions des deux solvants sont prises telles que les asphaltènes soient proches de leur état de floculation c'est à dire l'état qui stabilise au mieux l'émulsion [Mac Lean, 1997].

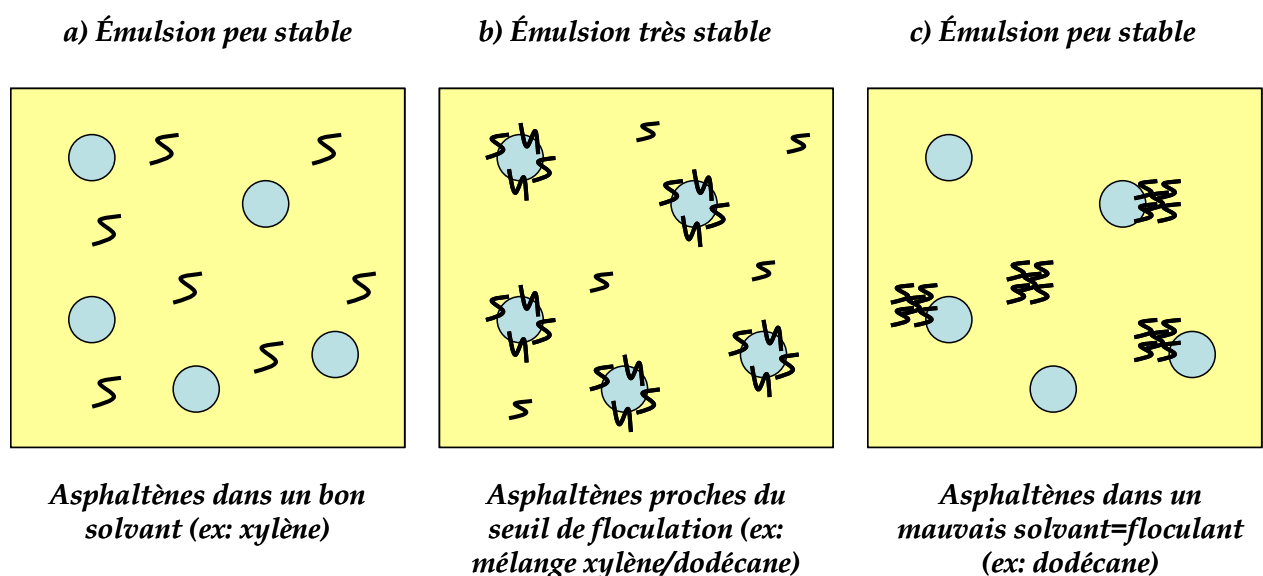


Figure I. 4 : Schéma de la relation stabilité de l'émulsion/floculation des asphaltènes

D'après la Figure I. 4, la stabilisation est optimale quand les asphaltènes sont proches de leur seuil de floculation (cas b). Dans ce cas, ils forment une couche autour des gouttes d'eau qui se comporte comme un gel proche de sa transition vitreuse ce qui rend cette coque rigide et qui stabilise bien l'émulsion. En revanche, dans le cas c, la quantité de flocculant est trop importante, les agrégats d'asphaltènes sont trop gros et stabilisent mal les gouttes d'eau. Dans le cas a, les asphaltènes sont trop dissous dans l'huile pour stabiliser correctement l'émulsion.

Le seuil de floculation des asphaltènes est atteint lorsque les agrégats ont une taille d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ c'est à dire que les floculats d'asphaltènes sont visibles par microscopie optique. Des mesures d'indice de réfraction couplées à la microscopie optique ont donc permis de connaître l'état de floculation des asphaltènes utilisés dans les différents systèmes [Bückley, 1999].

I.2 Les hydrates

I.2.1 Origine et formation d'un hydrate

Un clathrate est un composé chimique constitué par un complexe d'inclusion formé d'une ou plusieurs molécules hôtes qui emprisonnent une autre molécule. En ce sens, les hydrates sont des clathrates car les molécules de gaz (méthane par exemple) ou de liquide (Fréon par exemple) sont emprisonnées dans une cage de molécules d'eau (Figure I. 5).

La durée de vie moyenne dans l'eau liquide d'une liaison hydrogène (liaison H) est de 10^{-12} s . Les molécules d'eau, attirées par des substances hydrophiles, forment des liaisons H avec les domaines polaires et s'accumulent radialement autour des domaines ionisés. Autour des domaines apolaires, les molécules d'eau s'organisent de façon très différente, elles se disposent à cheval sur les surfaces apolaires, de manière à préserver les 4 possibilités de liaisons H avec d'autres molécules d'eau. Elles forment une eau dite « ice-like ». Cette formation est l'hydratation hydrophobe qui est exothermique, s'accompagne d'une baisse d'entropie et est favorisée par une augmentation de pression ou une baisse de la température.

Quand les atomes ou les molécules apolaires sont de petites tailles, ils vont se trouver emprisonnés dans de petites cages d'eau polyédriques dont les faces sont des pentagones. Les molécules d'eau occupent les sommets, les côtés sont constitués par les liaisons H qui réunissent les molécules d'eau, tangentiellement aux surfaces apolaires. La dimension de ces cages est d'environ 5 Å (Figure I. 5).

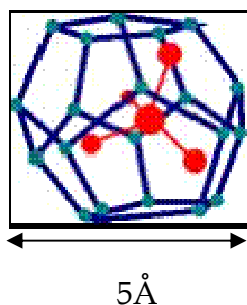


Figure I. 5 : Arrangement des molécules d'eau autour d'un atome apolaire de petite taille = cage d'hydrate

Les hydrates peuvent présenter différentes structures qui dépendent de la taille de la molécule "hôte". La taille des cavités et la stoechiométrie de l'hydrate dépendent donc de la nature de la molécule de gaz. La géométrie joue un rôle important et détermine la nature de la structure cristalline de l'hydrate formé. Elle peut être caractérisée, d'une part par la longueur maximale de la molécule qui détermine la capacité d'entrer ou non à l'intérieur de la cavité, et d'autre part par la configuration des molécules de gaz qui peut ou non permettre à la molécule de s'ajuster à la forme de la cavité. De manière générale, le diamètre est prépondérant sur les propriétés de configuration (Figure I. 6).

		Nombre d'hydratation	Cavités occupées
3Å		Pas d'hydrate	
			
4Å	Ar	$5^{2/3} \text{H}_2\text{O}$	$(5^{12} + 5^{12}6^4)$ SII
	Kr		
	N ₂		
	O ₂		
	CH ₄		
	Xe, H ₂ S	$5^{3/4} \text{H}_2\text{O}$	$(5^{12} + 5^{12}6^2)$ SI
5Å	CO ₂		
	C ₂ H ₆		
		$7^{2/3} \text{H}_2\text{O}$	$(5^{12}6^2)$ SI
	o-C ₃ H ₆		
6Å	(CH ₂) ₃ O		
	C ₃ H ₆	$17 \text{H}_2\text{O}$	$(5^{12}6^4)$ SII
	Iso-C ₄ H ₁₀		
7Å			
	n-C ₄ H ₁₀	$34 \text{H}_2\text{O}$	$(5^{12} + 4^3 5^6 6^3 + 5^{12}6^8)$ SH
8Å			

Structure de l'hydrate	Structure I		Structure II		Structure H		
Type de cavité	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Rayon moyen de la cavité (Å)	3.91	4.33	3.902	4.683	3.91	4.06	5.71
Nombre de cavités par unité	2	6	16	8	3	2	1
Nombre de molécule d'eau par cavité	46		136		34		
Nombre de coordination	20	24	20	28	20	20	36
Type du réseau cristallin	Cubique		Cubique		Hexagonal		

Figure I. 6 : répartition structure/nombre d'hydratation en fonction du diamètre des molécules de gaz [Fouconnier, 2002]

Les différentes structures d'hydrates identifiées dans la nature sont représentées sur la Figure I. 7

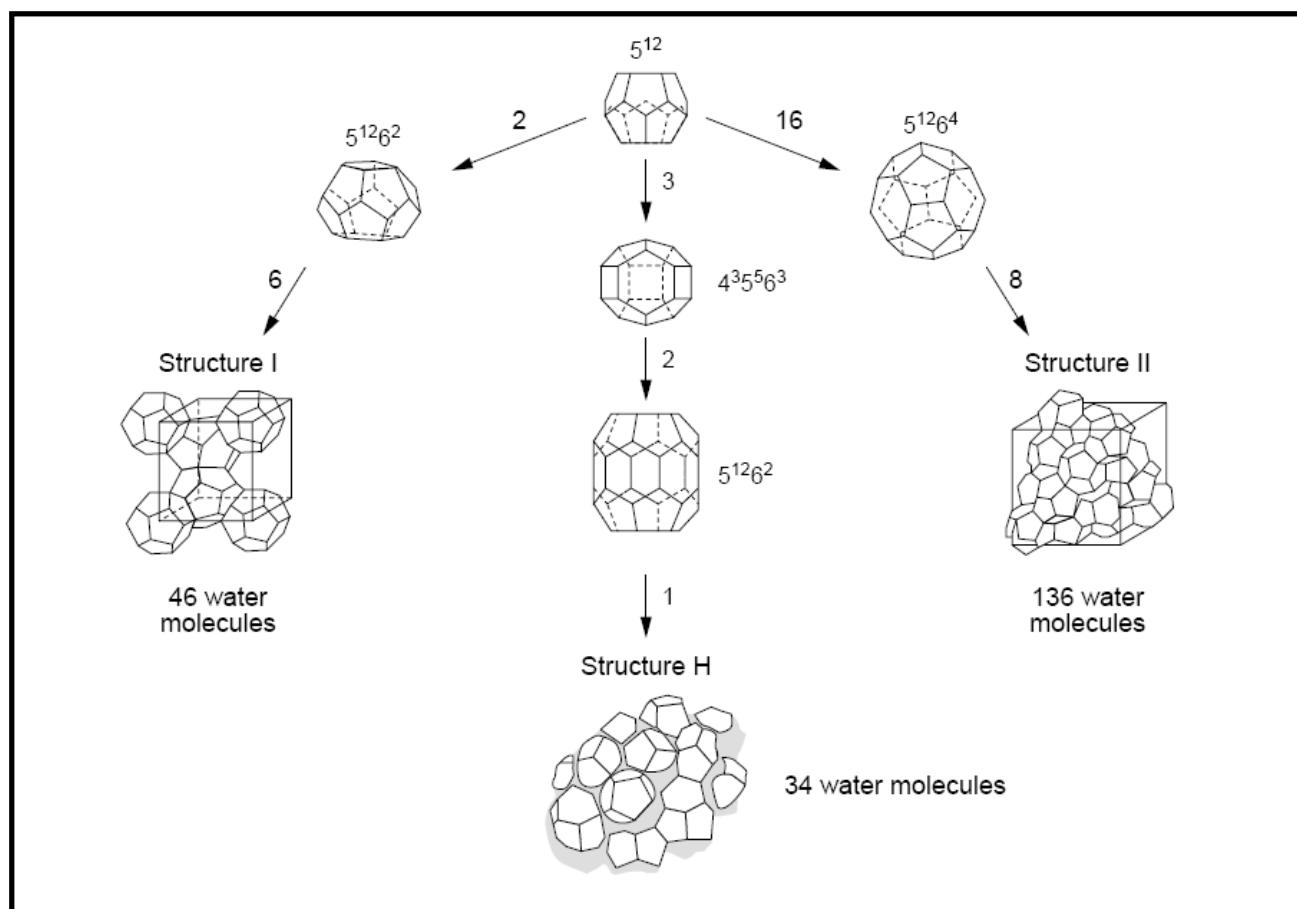
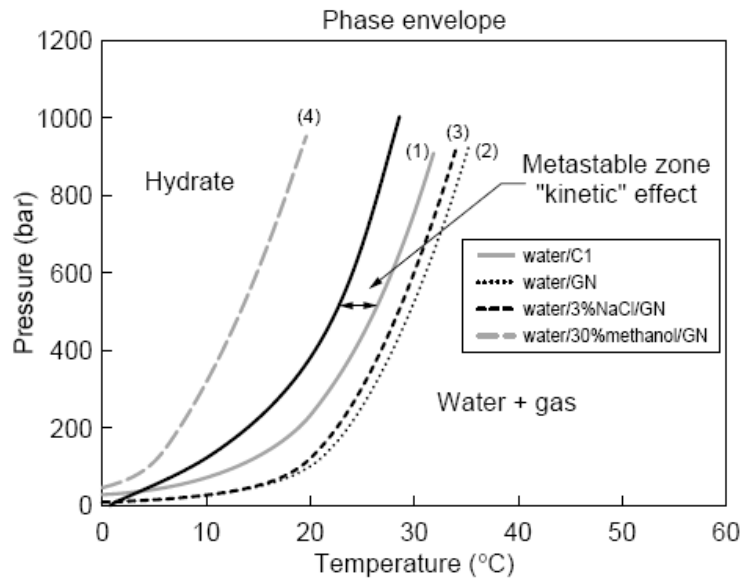


Figure I. 7 : Structure des hydrates [Fouconnier, 2002]

I.2.2 Les hydrates de gaz

Contrairement aux cristaux de glace, les cristaux d'hydrate de gaz naturel peuvent se former à des températures supérieures à 0°C dès que la pression supérieure à 10 bars. Les conditions thermodynamiques qui permettent d'obtenir des hydrates sont la haute pression et la basse température. Ces conditions dépendent de la composition du gaz (Figure I. 8).



Typical hydrate dissociation curves.

- (1) Methane - structure I;
- (2) Natural gas with 87.5 mol% C₁, 7.6 mol.% C₂, 3.1 mol.% C₃, 1.2 mol.% nC₄ and 0.6 mol.% nC₅ - structure II;
- (3) Natural gas and salt water (3 wt% NaCl);
- (4) Natural gas and water + 30 wt% methanol.

Figure I. 8 : Courbe de dissociation d'hydrate de gaz naturel [Sinquin, 2004]

Les courbes d'équilibre de la Figure I. 8 dans le diagramme P-T délimitent la région où les cristaux d'hydrate sont thermodynamiquement stables. Cependant, à une pression donnée, à cause des effets cinétiques, la température de formation des hydrates peut être décalée de quelques degrés. C'est pourquoi une zone métastable est représentée sur cette figure. Cet écart de température correspond normalement à du sous-refroidissement. Son amplitude dépend de la pression, des conditions d'écoulement et de la composition du système (émulsion et gaz par exemple).

Les hydrates qui se forment principalement dans les bruts pétroliers sont des hydrates de gaz naturels associés à l'huile, de structure II.

I.2.3 les hydrates de Fréon: hydrates "modèles"

L'hydrate qui a été choisi pour cette étude est l'hydrate de trichlorofluorométhane. Le trichlorofluorométhane est appelé plus communément Fréon 11. Il a pour formule chimique CCl_3F . Notre choix a été motivé par le fait que les hydrates de Fréon se forment à pression atmosphérique ce qui permet d'utiliser de nombreuses techniques de caractérisation sans les difficultés dues à l'utilisation de forte pression. Ce type d'hydrate est appelé hydrate modèle. De plus, le Fréon représente bien l'action du gaz naturel car, tout comme ce dernier, il est soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau. Il permet ainsi de bien rendre compte du phénomène de transfert de l'hydrate formeur (ici le Fréon) entre la phase huile et la phase eau pendant la formation de l'hydrate. Cependant, l'inconvénient du Fréon est sa volatilité: sa température d'ébullition est égale à 24°C . Il a ainsi été nécessaire de trouver des solutions pour rendre les installations étanches.

La molécule de Fréon 11 a un rayon de giration de $3.3 \text{ \AA}$ ce qui conduit à une structure de type II pour l'hydrate de Fréon (Figure I. 6). [Fouconnier, 1999]

Le réseau cristallin de la structure II est de type diamant, cubique, de paramètre de maille de $17.2 \text{ \AA}$ et de composition donnée par $16\text{M}_1.8\text{M}_2.136\text{H}_2\text{O}$ (Figure I. 6 et Figure I. 9). M_1 et M_2 sont respectivement les cavités 5^{12} (petites cavités contenant 12 facettes pentagonales) et $5^{12}6^4$ (grandes cavités comprenant 12 facettes pentagonales et 4 hexagonales) de rayons respectifs $3.90 \text{ \AA}$ et $4.68 \text{ \AA}$. Dans les conditions de taille de la molécule de Fréon, seules les grandes cages sont occupées (Figure I. 7) ce qui conduit à une composition de $8\text{M}_2.136\text{H}_2\text{O}$. On peut donc écrire :



Dans les conditions stoechiométriques, 1 mole de Fréon réagit donc avec 17 moles d'eau afin de former une mole d'hydrate.

Sur la Figure I. 9 est représentée la structure II, structure de l'hydrate de Fréon.

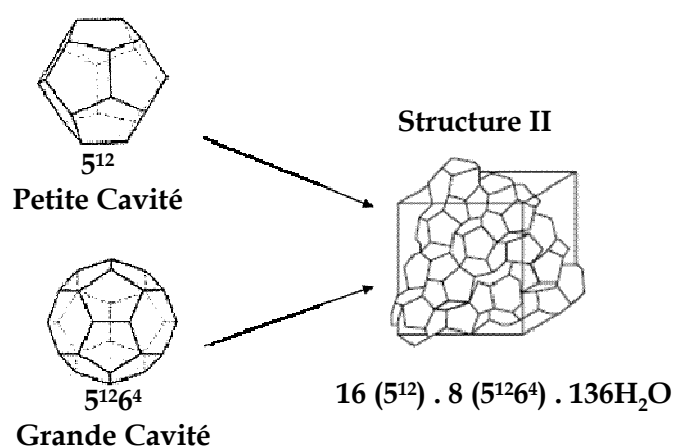


Figure I. 9 : Structure d'hydrate de type II

La Figure I. 10 représente un échantillon de "glaçon" d'hydrate de Fréon formé dans une émulsion eau dans xylène.



Figure I. 10 : Photographie d'un bloc d'hydrate de Fréon

I.3 La cristallisation des hydrates

I.3.1 Cristallisation des hydrates de gaz

I.3.1.1 Thermodynamique

Un diagramme de phase permet de connaître les conditions de pression et température, pour une composition en gaz donnée, pour lesquelles les hydrates se forment et sont stables. Sur la Figure I. 11 est présenté l'exemple d'un diagramme de phase pour un mélange entre un gaz pur (G), un hydrate (H), un composé liquide à partir duquel se forme l'hydrate (L_2), la glace (I) et l'eau liquide (L_1). Aux points B et C, quatre phases coexistent: $H+G+I+L_1$ et $H+L_1+L_2+G$. La droite EF représente la courbe d'équilibre liquide/vapeur du composé à partir duquel se forme l'hydrate.

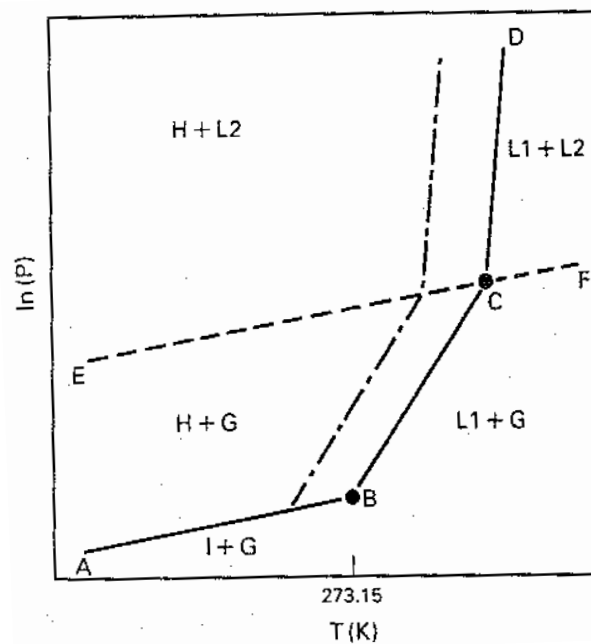


Figure I. 11 : Équilibre de phase gaz/eau/hydrate pur [Munck, 1988]

Dans le cas d'un mélange gaz, eau, hydrate dans leurs différents états, mais avec un mélange gazeux et non plus un gaz pur (le gaz naturel par exemple), la courbe d'équilibre liquide-vapeur se dédouble en courbe d'ébullition et de rosée qui se rejoignent au point critique K sur la Figure I. 12. [Munck, 1988]. Dans ce cas, à l'intérieur de cette enveloppe se situent des domaines triphasiques relatifs à la coexistence des phases hydrocarbonées liquide L_2 et gazeuse G , en présence de l'eau liquide L_1 ($G+L_1+L_2$) ou d'hydrate H ($H+G+L_2$).

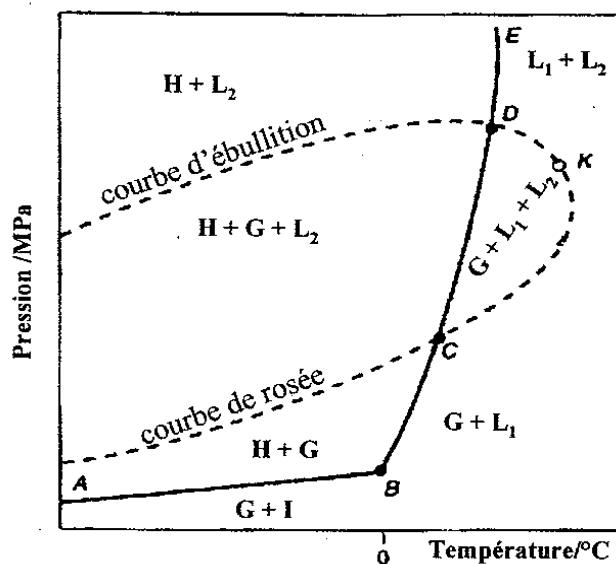


Figure I. 12 : Équilibre de phase de gaz naturel/eau/hydrates [Munck, 1988]

Les principales méthodes appliquées au calcul des équilibres de formation des hydrates dérivent pour la plupart de la théorie proposée par Van der Waals et Platteeuw, 1959 [Vidal, 1997]. Selon ce modèle, les molécules d'eau forment un réseau cristallin qui contient des cavités dans lesquelles les molécules de gaz peuvent s'insérer. L'énergie d'adsorption permet de réduire l'énergie libre de la phase hydrate, la rendant plus stable que la glace formée d'eau pure. Le modèle se base sur les hypothèses suivantes:

- L'hydrate est considéré comme une solution solide du composé soluté dans un réseau cristallin instable
- Ce réseau cristallin n'est pas déformé par la présence du composé qui le stabilise
- Une cavité ne peut contenir qu'une seule molécule de soluté
- L'insertion du soluté est assimilée à une adsorption et est décrite par la théorie de Langmuir

Soit μ_w^H le potentiel chimique de l'eau dans l'hydrate vide (sans molécule de gaz à l'intérieur), N_k le nombre de cavités de type k , $X_{i,k}$ la fraction de cavité de type k occupée par l'hydrocarbure de rang i , alors le potentiel chimique de l'eau dans l'hydrate μ_w s'écrit sous la forme:

$$\mu_w = \mu_w^H + RT \sum_k N_k \ln(1 - \sum_i X_{i,k}) \quad (I. 2)$$

A l'équilibre, ce potentiel chimique est égal à celui de la glace ou de la phase liquide aqueuse. Dans ce dernier cas, le potentiel chimique de l'eau dans la phase liquide aqueuse est fonction du potentiel chimique de l'eau pure à l'état liquide $\mu_w^{*,L}$, de la fraction molaire de l'eau en phase aqueuse x_w et de son coefficient d'activité γ_w :

$$\mu_w = \mu_w^{*,L} + RT \ln \gamma_w x_w \quad (\text{I. 3})$$

Donc, à l'équilibre :

$$\mu_w^{*,L} + RT \ln \gamma_w x_w = \mu_w^H + RT \sum_k N_k \ln(1 - \sum_i X_{i,k}) \quad (\text{I. 4})$$

ou encore

$$\mu_w^H - \mu_w^{*,L} = RT \ln \gamma_w x_w - RT \sum_k N_k \ln(1 - \sum_i X_{i,k}) \quad (\text{I. 5})$$

A l'aide de la relation de Langmuir, généralement appliquée aux processus d'adsorption, les valeurs des fractions de cavités de type k occupées par l'hydrocarbure de rang i s'écrit

$$X_{i,k} = \frac{c_{i,k} f_i}{1 + \sum_i c_{i,k} f_i} \quad (\text{I. 6})$$

avec f_i la fugacité du constituant léger de rang i, en phase liquide ou vapeur, $c_{i,k}$ le paramètre de Langmuir caractéristique de l'adsorption de ce composé dans la cage de type k.

Van der Waals et Platteeuw ont montré que la constante de Langmuir peut se déduire du potentiel d'interaction eau-gaz par la relation

$$c_{k,i} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^{r_k} \exp\left[\frac{-\omega_{k,i}(r)}{k_B T}\right] r^2 dr \quad (\text{I. 7})$$

avec r_k le rayon de la cavité de type k et $\omega_{k,i}$ le potentiel d'interaction gaz-eau qui dépend des molécules et du nombre de coordination.

Ces constantes de Langmuir peuvent être calculées plus simplement à l'aide d'une corrélation empirique à 2 paramètres [Parrish et Prausnitz, 1972] :

$$c_{k,i} = \frac{A_{k,i}}{T} \exp\left[\frac{B_{k,i}}{T}\right] \quad (\text{I. 8})$$

I.3.1.2 Force motrice de la cristallisation

La cinétique de cristallisation dépend à la fois de la cinétique d'apparition d'un premier germe et de la cinétique de croissance des cristaux. Ces cinétiques dépendent de la force motrice de cristallisation qui est l'écart à l'équilibre et que l'on peut appeler aussi sursaturation.

Dans le cas d'un hydrate de gaz, la force motrice ou sursaturation peut être obtenue de 2 façons:

- Par refroidissement à pression constante de la suspension jusqu'à une température inférieure à la température de dissociation de l'hydrate T_{eq} (point A)
- Par compression à température constante de la suspension jusqu'à une pression supérieure à la pression d'équilibre P_{eq} (point B)

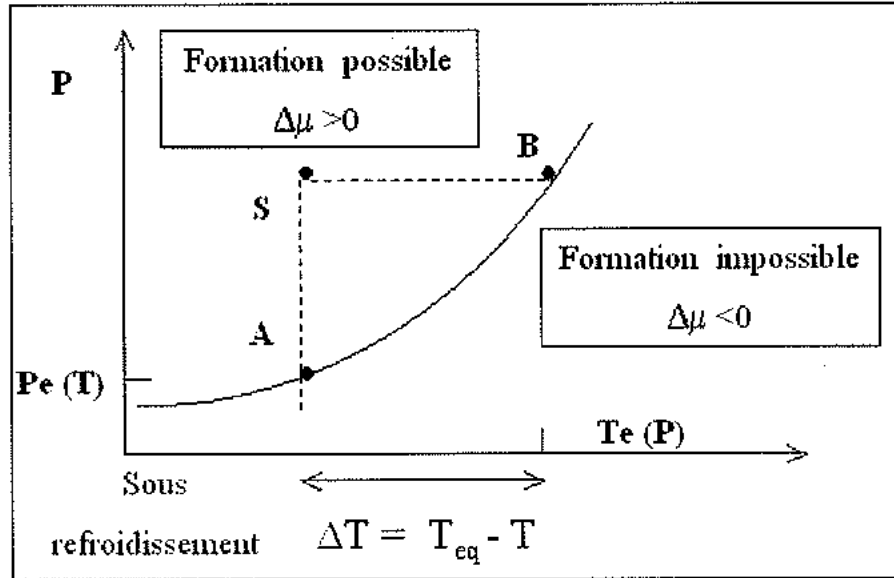


Figure I. 13 : Diagramme de phase P-T gaz/eau/hydrate [Hamed, 2006]

Dans la littérature, la force motrice est exprimée de plusieurs façons différentes:

➤ *Le sous-refroidissement [Vysniauskas, 1982]*

Le sous refroidissement peut être utilisé pour définir la force motrice pour la nucléation et la croissance d'hydrate. Il est défini comme la différence entre la température d'équilibre de l'hydrate à une certaine pression et la température de travail

$$\Delta T = T_{eq} - T \quad (I. 9)$$

➤ *La fugacité [Natarajan, 1994]*

La fugacité d'un constituant dans un mélange a la dimension d'une pression et dépend des variables d'état de ce mélange (P, T, concentration x ...). Elle est définie par l'expression:

$$\mu_i^{gazparfaitpur}(T, P, x) = \mu_i^{gazparfaitpur}(T, P_0) + RT \ln \frac{f(T, P, x)}{P_0} \quad (I. 10)$$

La force motrice peut être définie en fonction de la fugacité f et de la fugacité à l'équilibre f_{eq} du gaz de la manière suivante :

$$\frac{f}{f_{eq}} - 1 \quad (\text{I. 11})$$

➤ *Le potentiel chimique de l'eau [Skovborg, 1992]*

Skovborg *et al.* exprime la force motrice comme la différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et celui de l'eau dans la phase liquide :

$$\mu_{eau}^{hydrate} - \mu_{eau}^{liquide} \quad (\text{I. 12})$$

➤ *L'enthalpie libre du système [Christiansen, 1994]*

D'après Christiansen et Sloan, la force motrice peut être définie comme la variation de l'enthalpie libre quand l'hydrate se forme à partir de l'eau et du gaz qui est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G = n_{eau} \left[(V_{hydrate} - V_{eau}) \times (P - P_{équilibre}) + RT \ln \left(\frac{f_{eq}}{f} \right) \right] \quad (\text{I. 13})$$

avec n_{eau} le nombre de molécules d'eau par molécule d'hydrate,
 $V_{hydrate}$ et V_{eau} les volumes molaires de l'hydrate et de l'eau respectivement,
 f_{eq} et f les fugacités du gaz à l'équilibre et dans les conditions expérimentales respectivement.

➤ *Le potentiel chimique de l'hydrate [Kashkiev, 2002]*

La réaction de formation de l'hydrate est :



Le système gaz/liquide/hydrate de cette réaction est décrit sur la Figure I. 14

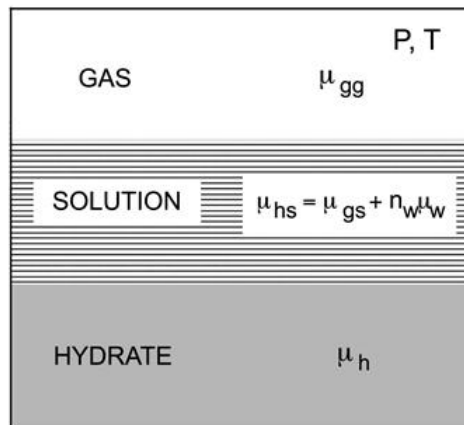


Figure I. 14 : Description du système gaz liquide hydrate et de leurs potentiels chimiques pendant la formation d'un hydrate de gaz [Kashkiev, 2002]

Une molécule de gaz G et n molécules d'eau forment une molécule de cristal d'hydrate $G.nH_2O$. Si μ_{gs} et μ_{eau} sont respectivement les potentiels chimiques du gaz et de l'eau dans la solution alors le potentiel chimique d'une unité d'hydrate dans la solution μ_{hs} s'écrit comme :

$$\mu_{hs} = \mu_{gs} + n_{eau} \mu_{eau} \quad (I. 15)$$

D'après Kashkiev *et al.*, la force motrice peut être définie comme la différence des potentiels chimiques de l'unité hydrate dans la solution et dans le cristal

$$\Delta\mu = \mu_{hs} - \mu_h = \mu_{gs} + n\mu_{eau} - \mu_h \quad (I. 16)$$

La nucléation et la croissance d'hydrate ne sont possibles que si $\Delta\mu > 0$.

Arjmandi *et al.* ont comparé les différentes expressions utilisées pour définir la force motrice et en ont conclu que le sous refroidissement représente le mieux la force motrice dans le cas des hydrates de méthane [Arjmandi, 2004]. Nous transposerons donc ce résultat aux hydrates de Fréon dans la partie IV et utiliserons le sous refroidissement comme force motrice afin de définir thermodynamiquement notre système.

I.3.1.3 Modèle cinétique de cristallisation des hydrates

L'étude de la cinétique de cristallisation des hydrates a pour but de mieux comprendre le mécanisme de formation des hydrates dans des émulsions eau dans huile, d'en extraire des modèles semi empiriques et ainsi de pouvoir prédire, selon les cas, la cinétique de formation des cristaux d'hydrate. Cette formation comprend trois étapes :

- la nucléation et donc la formation de germes
- la croissance des germes = obtention de cristaux
- l'agglomération de ces cristaux d'hydrates

Le comportement thermodynamique des systèmes (eau / gaz / hydrate) exposé dans le paragraphe précédent est à la base de la cinétique de cristallisation des hydrates.

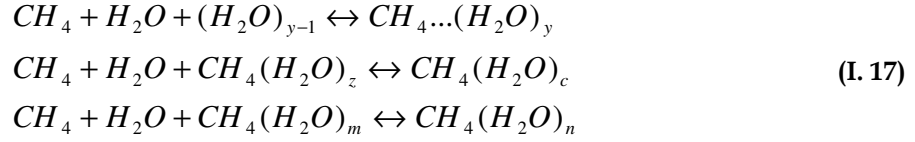
Dans la littérature, différents modèles cinétiques de cristallisation des hydrates existent. Pour la plupart d'entre eux, ils reposent sur le constat que les premiers cristaux apparaissent généralement juste en dessous de l'interface liquide / gaz et se dispersent ensuite dans le volume. Dans cette partie sont présentés des exemples de modèles cinétiques de cristallisation d'hydrates. Dans la plupart des cas, les systèmes étudiés sont simplement constitués d'eau et de gaz mais parfois, quand cela sera précisé, l'étude a été réalisée sur la cristallisation de gouttes d'eau en émulsions.

➤ Le modèle de Vysniauskas et Bishnoi

Leur modèle repose sur l'étude de la formation des hydrates de méthane dans un réacteur agité semi fermé [Vysniauskas, 1982]. Il a été mis en évidence que la formation des hydrates de méthane dépend de la surface de l'interface, de la pression, de la température et du sous refroidissement. L'histoire de l'eau a une influence directe sur le temps d'induction de la

formation des premiers cristaux. A partir de ces constatations et résultats a été développé un modèle semi empirique.

Le mécanisme de formation des cristaux d'hydrate de gaz à partir de l'eau est le suivant :



La vitesse de consommation du gaz est alors exprimée par la relation :

$$r_{conso} = k_{Ar} A_p [H_2O]^m [H_2O]_c^n [CH_4]^q \quad (I. 18)$$

avec k_{Ar} une constante de réaction type Arrhénius, A_p la surface totale de l'interface eau/ gaz, m, n et q des paramètres indiquant l'ordre de la réaction et c qualifie un cluster d'hydrate de taille critique.

La concentration en cluster d'hydrate $[H_2O]_c$ étant inaccessible expérimentalement une relation empirique issue de la distribution de Boltzmann a été proposée :

$$[H_2O]_c = D[H_2O][CH_4] \exp\left[\frac{\Delta F_c}{k_B T}\right] \quad (I. 19)$$

avec D une constante arbitraire, ΔF_c l'énergie libre minimale requise pour former un cluster de taille critique.

L'expression approchée de la force motrice pour la création de clusters cinétiques est la suivante

$$\frac{\Delta F_c}{k_B T} \approx \frac{a}{\Delta T^b} \quad (I. 20)$$

avec a et b des constantes arbitraires, T la température.

Ils ont donc obtenu une expression qui relie la vitesse de consommation du gaz r_{conso} à la température, au sous refroidissement ΔT , à l'aire interfaciale A_p et à la pression P :

$$r_{conso} = a A_p \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{\Delta T^\beta}\right) P^\gamma \quad (I. 21)$$

Les constantes a, α , β , et γ et l'énergie d'activation ΔE_a ont été ajustées sur les données expérimentales.

En utilisant un modèle basé sur un bilan de population prenant en compte la nucléation et la croissance, les auteurs ont proposé une corrélation entre la croissance du cristal et la consommation en gaz . Ils ont identifié la croissance comme déterminante dans l'étape de cristallisation.

➤ *Le modèle d'Englezos*

Le modèle cinétique d'Englezos *et al.* qui ne contient qu'un seul paramètre ajustable est proposé pour la formation des hydrates de méthane et d'éthane [Englezos, 1987]. Il est basé sur la théorie de la cristallisation et le modèle théorique du double film pour le transfert de masse à l'interface (Figure I. 15).

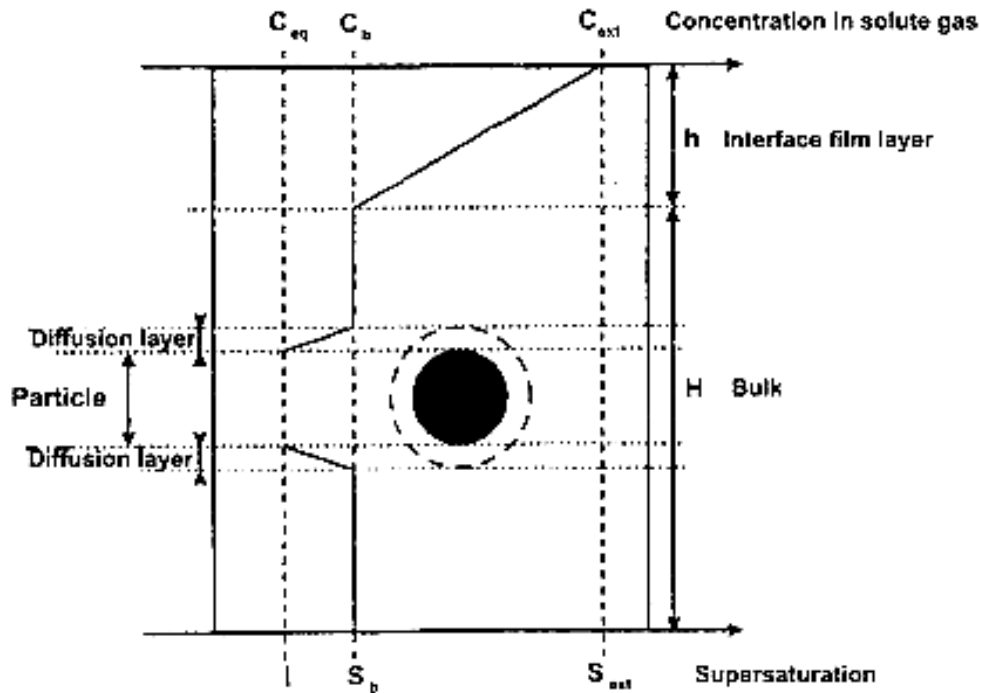


Figure I. 15 : Schéma illustrant la théorie du double film [Herri, 1999]

Cette théorie s'appuie sur le fait que les concentrations en gaz sont différentes selon les "couches" dans un mélange gaz/liquide. En effet, la concentration en gaz dans le gaz $c_G > c_{G'}$, $c_{G'} > c_{G''}$ et $c_{G''} > c_{G'''}$ (Figure I. 16). La couche de concentration $c_{G'}$ est le lieu où la germination primaire peut s'effectuer.

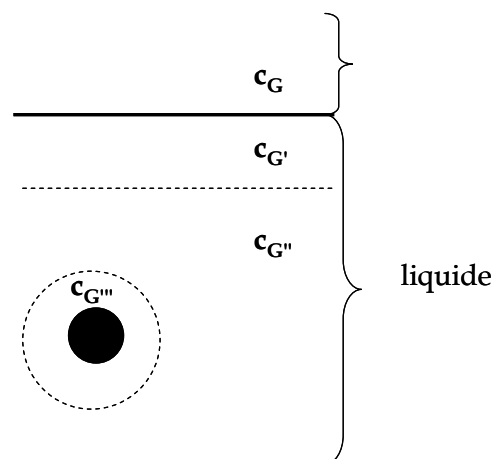


Figure I. 16 : Schéma représentant les différentes concentrations dans un mélange gaz/liquide

La formation de l'hydrate a lieu en trois étapes :

- le transport du gaz de la phase gaz vers la phase liquide
- la diffusion du soluté du liquide jusqu'à la couche qui entoure la particule d'hydrate
- la réaction à l'interface eau/hydrate, comprenant l'adsorption décrivant l'interaction des molécules de gaz avec les molécules d'eau puis la stabilisation du réseau de l'eau structurée

Le modèle est basé sur les données expérimentales de Bishnoi. La vitesse de croissance des particules d'hydrate, à pression constante, est exprimée par la relation :

$$\left(\frac{dn_{gaz}}{dt} \right)_p = K^* A_p (f_b - f_{eq}) \quad (I. 22)$$

Avec n_{gaz} le nombre de moles de gaz consommé, f_b et f_{eq} les fugacités respectives du gaz dans la phase liquide et à l'équilibre, A_p la surface de l'interface eau/hydrate. L'unique paramètre ajustable de ce modèle est K^* , la constante globale de vitesse qui obéit à la relation :

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad (I. 23)$$

avec k_r le coefficient cinétique relatif à l'incorporation des molécules de gaz dans la structure cristalline et k_d le coefficient cinétique correspondant au transport diffusionnel.

Pour obtenir la vitesse globale de formation d'hydrate, Englezos a introduit une fonction de densité de distribution de taille des particules $\phi(R,t)$ où R est le rayon des particules supposées sphériques. L'intégration de l'expression (I. 22) donne la vitesse globale de l'absorption du gaz pour la croissance des cristaux :

$$R_y(t) = 4\pi K^* \mu_2 (f_b - f_{eq}) \quad (I. 24)$$

avec $\mu_2 = \int_0^\infty r^2 \phi(r,t) dr$ le moment d'ordre 2 de la distribution en taille de cristaux d'hydrate, proportionnel à l'aire interfaciale totale.

Cette expression a été combinée avec la diffusion du soluté de la phase gaz à la phase liquide pour donner la vitesse de consommation du gaz de la forme :

$$\frac{dn_{gaz}}{dt} = D^* H_a A_{(g-l)} \left[\frac{(f_g - f_{eq}) \cosh(H_a) - (f_b - f_{eq})}{y_l \sinh(H_a)} \right] \quad (I. 25)$$

avec H_a est le critère de Hatta, qui compare la vitesse de la réaction et de la diffusion, $A_{(g-l)}$ l'aire interfaciale gaz-liquide, y_l est l'épaisseur du film coté liquide à l'interface gaz/liquide, f_g la fugacité du gaz dans la phase gazeuse. D^* est le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide. La fugacité f_b dans la phase liquide est calculée grâce à l'équation différentielle suivante:

$$\frac{df_b}{dt} = \frac{aHD * H_a}{c_{w0} y_l \sinh(H_a)} [(f_g - f_{eq}) - (f_b - f_{eq}) \cosh(H_a)] - \frac{4\pi K * \mu_2 (f_b - f_{eq})}{c_{w0}} \quad (\text{I. 26})$$

avec a l'aire interfaciale par unité de volume du liquide, H la constante de Henry et c_{w0} la concentration initiale de molécules d'eau.

Les hypothèses suivantes sont faites :

- Le taux de croissance linéaire est indépendant de la taille du cristal
- Les nouveaux cristaux naissent avec une taille proche de 0
- Le taux de nucléation secondaire θ est proportionnel au moment d'ordre 2 de la distribution en taille de cristaux d'hydrate qui s'exprime par l'expression :

$$\theta = \alpha_2 \int_0^\infty r^2 \varphi(r, t) dr = \alpha_2 \mu_2 \quad (\text{I. 27})$$

Le calcul du moment μ_2 d'ordre 2 nécessite la résolution du système suivant dérivant d'un bilan de population :

$$\begin{cases} \frac{d\mu_0}{dt} = \alpha_2 \mu_2; \mu_0(0) = \mu_0^0 \\ \frac{d\mu_1}{dt} = G\mu_0; \mu_1(0) = \mu_1^0 \\ \frac{d\mu_2}{dt} = 2G\mu_1; \mu_2(0) = \mu_2^0 \end{cases} \quad (\text{I. 28})$$

avec μ_0 , μ_1 et μ_2 les moments d'ordre 0, 1 et 2 de la distribution en taille des particules d'hydrates, α_2 une constante de proportionnalité, fixée à 10^{-3} et G la vitesse de croissance linéaire.

L'étude a montré que la formation des hydrates de méthane est fonction de la différence entre la fugacité du gaz dissous et celle des trois phases en équilibre. Ici cette différence représente la force motrice.

➤ *Le modèle de Skovborg et Rasmussen*

Le modèle cinétique développé par Englezos a été repris, analysé et utilisé avec les données expérimentales de Bishnoi, un modèle simplifié a été proposé [Skovborg, 1993]. Les hypothèses suivantes ont été adoptées :

- Dans le volume de liquide, il existe un équilibre entre les particules d'hydrate, l'eau liquide et le gaz dissous
- A l'interface entre le gaz et le liquide, les deux phases sont en équilibre
- Le gaz est transporté depuis l'interface gaz/liquide vers le coeur de la solution suivant la théorie du film simple. D'après cette théorie, il n'existe pas de film intermédiaire dans lequel la germination primaire peut avoir lieu: $c_G' = c_G''$ (Figure I. 16)

En analysant le modèle d'Englezos, il a été constaté que la constante α_2 était trop faible, ce qui signifie que les particules ont la même taille et croissent à la même vitesse. Le bilan de population a été enlevé du modèle et il a été supposé que le transport des molécules de gaz de la phase gaz vers la phase liquide, dans la région du film interfacial, est l'étape limitante pour la formation des hydrates plutôt que l'étape du processus de cristallisation. L'équation régissant la vitesse de consommation du méthane est la suivante :

$$\frac{dn_{gaz}}{dt} = k_L A_{(g-l)} c_w^0 (x_{int} - x_b) \quad (I. 29)$$

avec k_L le coefficient de transfert de matière, x_{int} la fraction molaire du gaz au film à l'interface gaz-liquide et x_b la fraction molaire du gaz dans le liquide. La cinétique est ainsi la même pour tous les gaz possédant le même coefficient de transfert de matière. En reprenant les données expérimentales de Bishnoi, ils en déduisent la valeur de k_L égale à $0.27.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour le méthane. Cette modélisation ne permet pas de rendre compte de la diminution de la vitesse de consommation qui apparaît au bout de quelques dizaines de minutes car la flottabilité des particules n'est pas considérée. Il s'agit d'un modèle semi-empirique, reposant cependant sur une base théorique.

➤ *Le modèle de Herri*

La cinétique de cristallisation des hydrates de méthane a été étudiée par Herri. Ce modèle tient compte de l'absorption du gaz, des nucléations primaire et secondaire, de la croissance et de l'agglomération. L'objectif de ce travail était de décrire l'influence de la vitesse d'agitation sur la taille moyenne d'un cristal d'hydrate et sur le nombre de particules. L'originalité en est l'utilisation de la turbidimétrie comme moyen de suivi de la distribution granulométrique et de la validation du modèle. Le modèle est basé sur [Herri, 1996] :

- Le transfert du gaz de la phase gaz vers la phase liquide, basé sur la théorie du double film (Figure I. 15 et
- Figure I. 16)
- Un bilan de matière sur le gaz dissous et un bilan de population sur les cristaux d'hydrate formés
- La théorie de la cristallisation pour décrire la nucléation et la croissance

L'absorption du gaz suit une loi cinétique du premier ordre telle que :

$$r_{formation} = k_L A_{(g-l)} (c_{int} - c_b) \quad (I. 30)$$

avec c_{int} la concentration du méthane à l'interface gaz/liquide et c_b la concentration du méthane dans la phase liquide.

Le transfert de matière dans la couche limite est décrit par la théorie du double film. L'épaisseur de la couche est :

$$\delta = \frac{D^*}{k_L} \quad (I. 31)$$

Ce modèle repose sur deux bilans :

- un bilan matière du méthane en solution
- un bilan de population des cristaux d'hydrates en tenant compte de la nucléation primaire et secondaire et de la croissance.

Le modèle de Herri a été modifié et complété par Pic [Herri, 1999] en y incorporant les effets des inhibiteurs cinétiques sur la cristallisation des hydrates de méthane.

Nucléation

D'après le modèle simplifié pour la germination primaire, l'expression choisie pour la vitesse totale de nucléation primaire est :

$$B_1 = b_0 + k_1 (c - c_{eq})^q \quad (\text{I. 32})$$

avec k_1 la constante de vitesse de germination primaire et b_0 la vitesse de production des germes dans le film superficiel qui obéit à l'expression:

$$b_0 = \frac{k_1 k_g^n A_{(g-l)} \delta (c - c_{eq})^{np}}{np + 1} \quad (\text{I. 33})$$

avec k_g la constante de vitesse de croissance et $A_{(g-l)}$ l'aire de l'interface gaz/liquide.

L'expression de la vitesse de nucléation secondaire de type catalytique est :

$$B_2 = k_2 \mu_2 (c - c_{eq})^m \quad (\text{I. 34})$$

L'expression de la vitesse de nucléation secondaire de contact est :

$$B_2' = k_3 \mu_2 \quad (\text{I. 35})$$

Croissance

Deux cas limites ont été distingués pour la croissance :

- la croissance est limitée par la diffusion

Alors la vitesse de croissance s'écrit sous la forme :

$$G_d = k_d V_{hydrate} (c - c_{eq}) \quad (\text{I. 36})$$

avec $V_{hydrate}$ le volume molaire de l'hydrate.

- la croissance est limitée par la réaction d'intégration au cristal

$$G_r = k_r' (c - c_{eq})^p \quad (\text{I. 37})$$

D'après [Pic, 1999], une expression générale de la vitesse de croissance peut être déterminée.

Si $p=1$: le régime est diffusionnel si $k_r' \geq k_d V_{hydrate}$ et réactionnel dans le cas contraire

Si $p > 1$: il y a un changement de régime à une concentration critique c_c : régime diffusionnel si $c > c_c$ et réactionnel dans le cas contraire

avec

$$c_c = c_{eq} + \left[\frac{k_d V_{hydrate}}{k_r'} \right]^{\frac{1}{p-1}} \quad (I. 38)$$

➤ Le modèle de Hamed

Ce modèle cinétique est adapté à la formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage et, plus généralement, dans les émulsions eau dans huile. Il est basé sur des bilans de matière couplés à une loi statistique sur la nucléation en milieu dispersé, c'est-à-dire la germination dans des gouttes d'eau de la taille du micron. Les bilans de matière sur l'eau et le méthane font appel à la vitesse de formation d'hydrate exprimée grâce à la théorie de la cristallisation [Dalmazzone, 2007].

L'étude expérimentale correspondante est menée sur des hydrates de méthane avec une DSC sous pression et des hydrates de trichlorofluorométhane avec une DSC classique car ce type d'hydrate peut se former à pression atmosphérique. Dans les deux cas, les hydrates se forment dans des gouttes d'eau dispersées dans l'huile.

Les résultats expérimentaux mènent à la conclusion que modéliser la cinétique de formation des hydrates de méthane en émulsion exige deux approches différentes dépendant des conditions de force motrice : faible ou forte [Hamed, 1999].

- Modèle pour une faible force motrice

Dans ce cas l'hydrate se forme après une période d'induction. Ce modèle est basé sur le modèle d'Avrami-Erofeev. La nucléation est considérée comme étant une réaction d'ordre 1. Différentes hypothèses sont émises :

- L'huile ne s'appauvrit pas en gaz quand l'hydrate se forme
- A pression fixe, la concentration en méthane dans l'huile est constante
- En première approximation, les vitesses de nucléation et de croissance sont supposées constantes puisque la concentration en gaz est constante.

L'expression finale du taux de conversion en fonction du temps est :

$$\chi = 1 - \exp[-Kt^{d+\beta}] \quad (I. 39)$$

où K une constante, d représente les dimensions du processus de cristallisation ($1 < d < 3$), β est un paramètre qui prend en compte la possibilité de mécanisme de cristallisation à étapes successives.

L'équation d'Avrami ne tient pas compte de la période d'induction. Elle a été modifiée pour pouvoir représenter les données expérimentales : il faut soustraire le temps nécessaire à la nucléation τ . L'équation d'Avrami devient donc :

$$\chi = 1 - \exp[-K(t - \tau)^{d+\beta}] \quad (\text{I. 40})$$

- Modèle pour une forte force motrice

Les hypothèses admises pour ce modèle sont les suivantes :

- La concentration en méthane dans la phase huile est constante
- La concentration en méthane dans la goutte d'eau est constante
- Les vitesses de nucléation J et de croissance G sont constantes au cours du temps
- La formation de l'hydrate dans les gouttes de l'émulsion suit un mécanisme de mononucléation c'est-à-dire qu'il se forme un seul germe par goutte d'eau.

Un bilan de matière sur l'eau qui s'est transformée en hydrate au cours du temps est réalisé :

$$v \cdot r_{\text{formation}} = \frac{dn_{\text{eau}}}{dt} \quad (\text{I. 41})$$

avec v le nombre d'hydratation et n_{eau} le nombre de moles d'eau à l'instant t .

La variation du nombre de moles d'hydrates répond à l'expression :

$$r_{\text{formation}} = \frac{dn_{\text{hydrate}}}{dt} = \frac{1}{V_{\text{hydrate}}} G A_{\text{cristal}} \quad (\text{I. 42})$$

avec A_{cristal} l'aire du cristal.

D'après [Pic, 1999], l'expression de la vitesse de croissance G est :

$$G = k_r \left(\frac{c}{c_{eq}} - 1 \right)^p \quad (\text{I. 43})$$

De plus,

$$A_{\text{cristal}} = 4\pi \left[\frac{3}{4\pi} V_{\text{cristal}} \right]^{2/3} \quad (\text{I. 44})$$

et,

$$V_{\text{cristal}} = \frac{n_0 - n_{\text{eau}}}{v} V_{\text{hydrate}} \quad (\text{I. 45})$$

Donc, avec $v = 6$,

$$A_{cristal} = 4\pi \left[\frac{n_0 - n_{eau}}{8\pi} V_{hydrate} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I. 46})$$

avec n_0 le nombre de moles initial d'eau

Donc en combinant les expressions (I. 43) et (I. 46) dans l'expression (I. 42), on obtient :

$$r_{formation} = \frac{dn_{hydrate}}{dt} = \frac{1}{V_m} k_r \left(\frac{c}{c_{eq}} - 1 \right)^p 4\pi \left[\frac{n_0 - n_{eau}}{8\pi} V_{hydrate} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I. 47})$$

En combinant maintenant l'expression de la vitesse de formation de l'hydrate donnée par l'équation (I. 47) et le bilan de matière sur l'eau donné par l'équation (I. 41), on obtient :

$$\frac{dn_{eau}}{dt} = -24\pi \frac{1}{V_m} k_r \left(\frac{c}{c_{eq}} - 1 \right)^p \left[\frac{n_0 - n}{8\pi} V_m \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I. 48})$$

L'expression (I. 48) est combinée au modèle de goutte unique avec une distribution normale des temps d'induction donnée par l'expression suivante :

$$\varphi(t) = N_{gouttes} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(t - \bar{t})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (\text{I. 49})$$

avec $\varphi(t)$ la fonction de distribution des temps d'induction dans les gouttes de l'émulsion, $\bar{t}$ le temps d'induction moyen dans les gouttes, $N_{gouttes}$ le nombre de gouttes dans l'échantillon et σ l'écart type de la distribution.

➤ Conclusions

Les études développées ci-dessus ont permis de développer des modèles de cristallisation d'hydrate de gaz dans différentes conditions : réacteur fermé ou semi-ouvert, agité ou non, dans l'eau ou dans une émulsion eau dans huile.

Il est donc très difficile de proposer un modèle général pour expliquer la cinétique de cristallisation des hydrates de gaz. Les modèles sont applicables dans des conditions expérimentales et des hydrates de gaz particuliers et bien définis.

I.3.2 Cristallisation des hydrates de Fréon

I.3.2.1 Thermodynamique

Wittstruck *et al.* ont étudié les équilibres de phases, la composition et la structure d'hydrates formés à partir de composés fluorés. Les données de pression/température sont récapitulées dans le Tableau I. 2

CCl ₃ F		CCl ₂ F ₂		CHClF ₂	
Temp., ° C.	Pressure, p.s.i.a.	Temp., ° C.	Pressure, p.s.i.a.	Temp., ° C.	Pressure, p.s.i.a.
8.3	9.05	11.9	62.7	16.3	112.2
7.2	6.62	11.6	59.2	15.8	102.7
6.8	6.14	10.9	41.6	15.5	99.7
6.1	5.15	9.8	40.2	15.0	91.7
5.7	4.66	9.1	34.4	13.6	77.2
5.3	4.08	8.2	27.4	12.4	66.2
4.2	3.17	7.7	25.2	12.0	62.2
3.5	2.50	7.3	22.4	11.5	58.7
2.5	1.95	6.9	20.7	10.6	52.7
1.8	1.72	6.2	17.9	10.0	48.2
0.7	1.33	5.4	15.2	9.1	43.2
-0.5	1.08	4.4	12.8	8.4	39.2
-2.7	1.08	3.7	10.6	7.7	35.7
-4.4	0.88	3.1	9.3	6.9	31.7
-6.6	0.74	2.8	8.6	6.1	28.7
		2.0	7.6	5.4	26.2
		1.1	6.5	4.8	24.2
		0.8	6.1	3.7	21.2
		0.2	5.6	3.1	19.7
		-0.3	5.2	2.6	18.2
		-2.2	4.9	2.0	16.9
		-4.2	4.2	0.7	14.3
		-5.7	3.8	-0.3	12.7
		-6.8	3.7	-2.2	11.2
		-8.3	3.3	-3.1	11.2
				-4.5	10.3
				-5.5	9.7

CBrF ₃	
Temp., ° C.	Pressure, p.s.i.a.
7.2	60.5
6.4	49.2
4.5	34.2
3.0	23.5
1.7	18.7
0.8	15.2
-0.9	12.0
-2.5	11.2
-5.0	9.8
-7.0	9.2

Tableau I. 2 : Données de pression-température pour des équilibres eau /Fréon [Wittstruck, 1961]

A l'aide de ces données, le diagramme de phase du système binaire eau/trichlorofluorométhane a été construit et est représenté sur la Figure I. 17

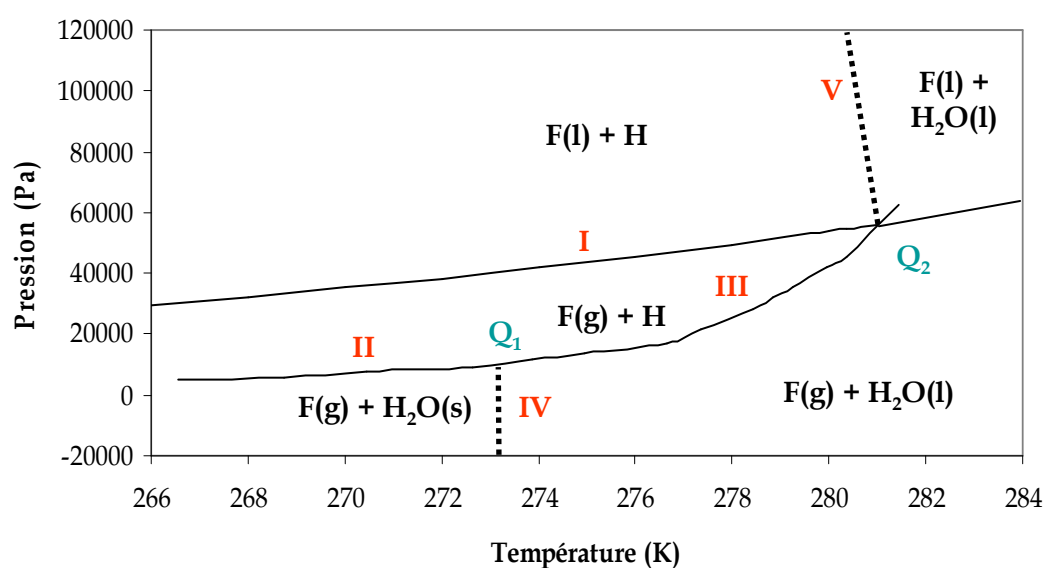
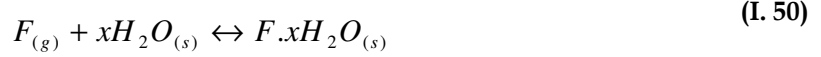


Figure I. 17 : Diagramme de phase du système binaire eau/ trichlorofluorométhane [DIPPR, 2008]

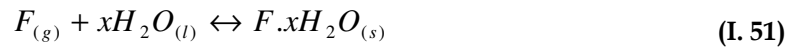
Sur la Figure I. 17, F représente le trichlorofluorométhane ou Fréon 11 et H l'hydrate de Fréon 11. s, l et g correspondent respectivement aux phases solide, liquide et gazeuse.

La courbe I de la Figure I. 17 représente la courbe d'équilibre liquide vapeur du trichlorofluorométhane symbolisé F.

La courbe II décrit la variation de pression de gaz en fonction de la température pour l'équilibre hydrate-glace :



La courbe III décrit la variation de pression de gaz en fonction de la température pour l'équilibre hydrate-eau liquide :



La courbe IV décrit l'équilibre de fusion de la glace :



La courbe V représente, comme la courbe III, la variation de pression de gaz en fonction de la température pour un équilibre hydrate / eau liquide, mais cette fois en présence de Fréon liquide :



Dans ce diagramme binaire, les courbes III et V, séparant les domaines d'existence de l'hydrate des domaines où l'eau est liquide, représentent des états d'équilibre triphasiques monovariants : H-F_(l)-H₂O_(l) ou H-F_(g)-H₂O_(l)

Les points Q₁ et Q₂ sont des points quadriphasiques qui représentent respectivement la coexistence entre la glace, l'eau liquide, le Fréon gazeux et l'hydrate de Fréon pour Q₁ et l'eau liquide, le Fréon gazeux, le Fréon liquide et l'hydrate de Fréon pour Q₂.

A pression atmosphérique, la dissociation des hydrates de trichlorofluorométhane a lieu à 7°C d'après ce diagramme. Cette température peut être légèrement différente dans notre étude car l'eau et le trichlorofluorométhane sont en présence d'une huile. L'eau est sous forme de gouttelettes en émulsion dans l'huile et non présente en volume avec le trichlorofluorométhane.

I.3.2.2 Cinétique

Jacobsen *et al.* ont étudié la cinétique de formation des hydrates de trichlorofluorométhane ou Fréon 11 par spectroscopie diélectrique dans une émulsion eau dans huile stabilisée par un tensioactif ionique, le Berol 26. Les émulsions sont préparées avec de l'eau distillée contenant 1% de NaCl et une huile contenant un mélange d'aliphatique et de

cycloaliphatique appelée Exxol D-80. Les émulsions contiennent 60% d'eau en masse et la quantité de CCl_3F varie de 0.8 à 1.2 de rapport molaire par rapport à l'eau. [Jakobsen, 1996]

Le mécanisme de formation de l'hydrate de CCl_3F est composé de trois étapes :



L'équation (1) décrit le transfert du trichlorofluorométhane de la phase huile vers la phase eau pendant la formation de l'hydrate de Fréon 11. Le trichlorofluorométhane est peu soluble dans l'eau (la solubilité du trichlorofluorométhane dans l'eau est d'environ 4g/L)

Les équations (2) et (3) représentent la formation de l'hydrate de trichlorofluorométhane à partir d'eau et de trichlorofluorométhane. La première représente la réaction lente qui initie la deuxième : la réaction spontanée. Le transfert de la phase huile vers la phase eau à travers le tensioactif est très lente. Mais dès que la réaction de formation (2) est initiée, la réaction autocatalytique (3) a lieu.

La diffusion du trichlorofluorométhane de la phase continue vers la phase dispersée est dépendante du contact entre les molécules de la phase continue et de la phase dispersée, de la solubilité des espèces, de la taille de la molécule qui diffuse et du tensioactif. La membrane créée par le tensioactif agit comme une barrière à la diffusion et dépend des propriétés hydrophile et hydrophobe du tensioactif, de sa concentration mais aussi des propriétés hydrophobes de la phase huile et hydrophile de la phase aqueuse. Ceci démontre l'importance du rôle des asphaltènes, tensioactif utilisé dans notre étude, sur les propriétés de cinétique de cristallisation des hydrates de Fréon.

La concentration du trichlorofluorométhane dans la phase aqueuse est très faible dès que la réaction autocatalytique est initiée ; la diffusion à travers la membrane devient l'étape limitante. Le temps d'induction obtenu s'explique par la formation lente d'hydrate dans la réaction 2. Un taux critique de particules d'hydrate doit être atteint pour initier la réaction autocatalytique.

Ce modèle suppose que la formation de l'hydrate est réalisée à l'interface des gouttelettes d'eau pour croître ensuite vers l'intérieur et former une enveloppe de permittivité fixe autour des gouttes. D'après cette étude le choix du tensioactif peut limiter ou inhiber la formation des hydrates. La formulation d'une émulsion stable est également nécessaire afin de garder les cristaux d'hydrate en phase dispersée.

La modélisation de la formation des hydrates de trichlorofluorométhane en émulsion eau dans huile a été étudiée par refroidissement à vitesse constante [Avendano-Gomez, 2005]. Le but de cette étude est de modéliser l'évolution thermique dans un système d'hydrate en cours de formation soumis à un refroidissement constant imposé. Les équations du modèle sont basées sur un bilan d'énergie pour la phase dispersée. La cristallisation des hydrates de trichlorofluorométhane se passe dans des conditions de surfusion et la chaleur produite

pendant la cristallisation interfère avec les conditions imposées de descente constante en température. De ce fait, la prise en compte d'un terme de source de chaleur due à la cristallisation doit être considérée.

L'équation relative à la vitesse de nucléation et de cristallisation de l'hydrate est de la forme :

$$\frac{dn(r,t)}{dt} = [N - n(r,t)]J(T) \quad (\text{I. 55})$$

avec N le nombre total de gouttes d'eau dans la phase dispersée, $n(r,t)$ le nombre de gouttelettes cristallisées à un temps t et à la position r et $J(T)$ la probabilité de cristallisation par unité de temps et de volume qui est de la forme :

$$J(T) = A \exp\left(\frac{-B}{T(T - T_F)^2}\right) \quad (\text{I. 56})$$

avec A et B des constantes à déterminer expérimentalement pour l'émulsion considérée et T_F la température de fusion de l'hydrate.

L'équation (I. 55) peut également être écrite en termes de proportion de gouttes cristallisées et est donc de la forme :

$$\frac{d\phi(r,t)}{dt} = [1 - \phi(r,t)]J(T) \quad (\text{I. 57})$$

avec $\phi(r,t)$ la fraction volumique de gouttes d'eau transformées en hydrate à l'instant t et à la position r .

Le modèle permet de prédire l'évolution de la température de l'émulsion, qui se fait en trois étapes :

- Refroidissement à vitesse constante
- Début de la nucléation d'un hydrate : stabilisation de la température qui est le résultat de l'équilibre entre le refroidissement constant et l'énergie dégagée par cristallisation.
- A basse température, la chaleur dégagée par la cristallisation, moins importante, ne compense plus le refroidissement.

Il y a donc une forte influence de la surfusion au début de la cristallisation des hydrates.

1.4 L'agglomération des particules d'hydrate

1.4.1 Introduction

La cristallisation et l'agglomération des hydrates de gaz conduisant au bouchage pendant la production de pétrole brut restent aujourd'hui un des principaux problèmes limitant le développement des champs en offshore profond. La stratégie actuelle des opérateurs est de développer des méthodes de prévention ayant pour but de produire le pétrole brut en dehors du domaine de stabilité des hydrates. La principale solution est l'isolation des conduites, pour les productions les plus riches en huiles, ou l'injection d'inhibiteurs chimiques thermodynamiques, pour les productions les plus riches en gaz.

Une autre stratégie peut être de produire dans les conditions de stabilité des hydrates en s'assurant que la phase hydrate se comporte dans les conditions d'une suspension de particules dispersées dans la phase huile, qui ne s'agglomère pas. C'est ce qui a été proposé il y a une vingtaine d'années [Sugier, 1990] et qui a mené à développer des additifs anti agglomérants (AA) qui font partie des additifs à faible dosage (LDHI). Des études en laboratoire [Behar, 1994] et sur pilotes [Palermo, 1997], [Palermo, 1999] ont conduit à tester cette stratégie sur champs dans un environnement offshore profond [Mehta, 2002], même si l'injection de tels additifs chimiques reste marginale. De la même façon, des surfactants naturels tels que les asphaltènes, les résines ou les composés acides..., présents dans la plupart des huiles brutes sont également considérés comme des agents pouvant potentiellement permettre aux hydrates d'être transportés en suspension [Palermo, 2004]. Il a donc été envisagé de tirer partie de leurs propriétés tensioactives, en particulier pour assurer un redémarrage de la production après un long arrêt.

La plupart des études donnent des indications sur l'apparition du bouchage en laboratoire ou sur boucles pilotes mais ne permettent pas de prédire les conditions d'écoulement dans le domaine de stabilité des hydrates. Les premières études introduisant le concept de formation d'agrégats fractals d'hydrates, découlant de la science des colloïdes [Mills, 1985], a été introduit par Camargo *et al.* [Camargo, 2002]. Plus tard, une série d'études utilisant ce concept a été publiée [Sinquin, 2004], [Pauchard, 2006].

Dans cette partie de la bibliographie, principalement basée sur les études reportées ci-dessus, seront discutés les différents mécanismes d'agglomération de particules d'hydrate dans des émulsions eau dans huile.

La formation d'un bouchon d'hydrate pour des systèmes riches en huile est supposée être principalement due aux propriétés de volume. Ceci exclut le blocage causé par la formation de dépôt qui pourrait être rencontrée dans les systèmes gaz. L'évolution des propriétés de volume peut être décrite par l'évolution de la fraction volumique effective en particules d'hydrate Φ_{eff} . Pendant la formation d'hydrate, les cristaux se forment à l'interface eau/huile. Une coquille solide se forme autour des gouttelettes d'eau ce qui les fait se comporter comme des particules solides. Le système est donc une dispersion de particules qui change progressivement d'une émulsion eau dans huile vers une suspension hydrate dans huile. Les propriétés rhéologiques des suspensions d'hydrate sont présentées et discutées dans les études de [Camargo, 2002] et [Sinquin, 2004]. Si le processus d'agglomération n'a pas lieu, Φ_{eff} est considéré comme à peu près égal à la fraction volumique initiale en eau Φ . Par contre, s'il y a agglomération des particules d'hydrates, Φ_{eff} augmente. Les particules qui résultent

du processus d'agglomération sont généralement grandes et poreuses. Dans ce cas, Φ_{eff} s'exprime comme une fonction de Φ et du rapport moyen entre le diamètre des agglomérats d_a et celui des gouttes d'eau d_p par la relation:

$$\phi_{eff} = \phi \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^{3-D} \quad (I. 58)$$

Pour les agrégats poreux, la dimension fractale D est un nombre inférieur à 3. Pour indication, pour $D \approx 2$, Φ_{eff} augmenterait linéairement avec la taille moyenne des agrégats d'hydrates.

La fraction volumique effective peut donc être considérée comme une variable indiquant la limitation du transport des suspensions d'hydrate. Théoriquement, la fraction volumique maximale correspond à la fraction maximale d'empilement Φ_{max} . Pour des sphères monodisperses, Φ_{max} est environ de 60%. Cependant, au delà d'une plus faible valeur, la suspension ne se comporte plus comme un liquide mais comme un solide visco plastique, correspondant à une situation à haut risque de formation de bouchon. Il est difficile aujourd'hui d'estimer précisément le seuil critique. En première approximation, cette valeur est d'environ 50%. D'après la théorie de Mills, la fraction volumique effective, due à l'agglomération des particules d'hydrate, est liée à la viscosité de la suspension, par la relation :

$$\mu = \mu_0 \frac{1 - \phi_{eff}}{\left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_{max}}\right)^2}; \phi_{max} = 4/7 \quad (I. 59)$$

avec μ_0 la viscosité dynamique de la phase continue, Φ_{eff} la fraction volumique effective en phase dispersée qui prend en compte la compacité et la porosité des agrégats et Φ_{max} la fraction volumique maximum avec laquelle les particules peuvent se compacter. Cette valeur est prise égale à 4/7. Le phénomène de bouchage est schématisé sur la Figure I. 18

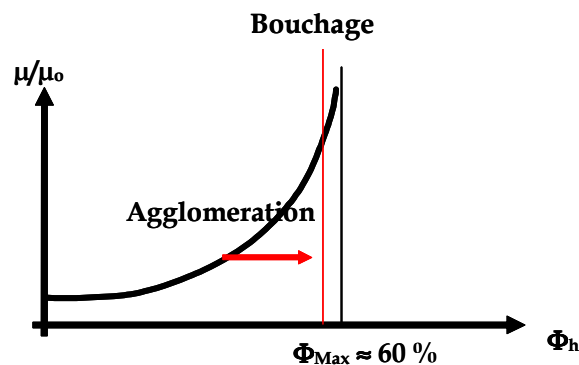


Figure I. 18 : Évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique effective

Les mécanismes d'agglomération de particules d'hydrate ne sont pas encore définitivement établis. Il est généralement rapporté qu'une fois la conversion des hydrates terminée, la formation des bouchons d'hydrate est rarement observée et que les particules sont dispersées dans la phase huile. Le risque de formation de bouchons peut principalement arriver pendant la phase de formation d'hydrate.

La surface des particules d'hydrates possédant un fort caractère hydrophile, des forces capillaires, faisant intervenir l'eau liquide, peuvent être responsable du processus d'agglomération entre les particules d'hydrates [Austvik, 2000], [Camargo, 2002]. Récemment, des forces d'adhésion entre particules ont été mesurées en fonction de la température pour les systèmes glace / n-décane / glace et hydrate de tétrahydrofurane / n-décane / hydrate de tétrahydrofurane en utilisant une technique micromécanique [Yang, 2004]. Les forces observées sont dues à une cohésion capillaire de surfaces rugueuses par un pont capillaire liquide stable au delà de sa température de cristallisation. La courbure du pont est négative à l'interface liquide / n-décane.

I.4.2 Mise en évidence d'un agglomération induite par le contact entre une goutte d'eau et une particule d'hydrate

I.4.2.1 Mise en évidence expérimentale

L'agglomération entre des particules d'hydrates dans des systèmes d'émulsion eau dans huile a également été suivie par la technique de calorimétrie différentielle sous haute pression (HP-DSC) [Palermo, 2005a]. Les auteurs ont suggéré que l'agglomération résultait du contact entre une particule d'hydrate et une goutte d'eau, conduisant à la cristallisation immédiate de la goutte d'eau.

Certaines huiles brutes ont la capacité intrinsèque de transporter les particules d'hydrate ce qui est très intéressant pour pallier l'agglomération de celles-ci. Cette propriété "anti-agglomérante" a été testée sur 3 systèmes d'émulsion eau dans huile brute. Les hydrates de méthane sont formés dans des cellules haute pression dans un microcalorimètre DSC VII. Dans une étude [Palermo, 2005 a], il a été montré que les propriétés anti-agglomérantes du brut peuvent être déterminées en comparant l'enthalpie de dissociation des hydrates mesurée pour deux cycles successifs de formation-dissociation. Il a également été mis en évidence que la cinétique de formation des hydrates est dépendante des propriétés anti-agglomérantes du brut. De ces observations ressort un nouveau mécanisme d'agglomération entre les particules d'hydrates.

➤ *Pouvoir anti-agglomérant de différentes huiles brutes [Palermo, 2005 a]*

Trois huiles brutes ont été testées :

- L'huile A non acide et riche en asphaltènes
- L'huile B non acide et pauvre en asphaltènes
- L'huile C acide et pauvre en asphaltènes

Les émulsions préparées ont toutes une composition en eau de 30% et la taille moyenne des gouttes d'eau est de 10 μm . Le méthane est introduit à 25°C et à 13.5MPa. Les hydrates sont formés avec le programme de température suivant:

- Baisse de la température à 1°C/min jusqu'à -10°C
- Isotherme à -10°C pendant 2h
- Hausse de la température à 20°C pour dissocier les hydrates

L'objectif est de pouvoir suivre la variation de la quantité d'hydrates formés lors de tests d'isothermes successives, qui semble être reliée au processus d'agglomération entre les particules d'hydrate. La relation entre la variation de quantité d'hydrates et le processus d'agglomération est basée sur deux points :

- La quantité d'hydrate est proportionnelle à la surface spécifique de l'interface eau/huile
- Si les particules d'hydrates sont formées à partir de l'agglomération de plusieurs particules primaires, la dissociation de ces hydrates donnera des gouttes d'eau plus grosses (car elles vont coalescer durant la dissociation) donc une diminution de la surface spécifique.

L'aire du pic de dissociation est fortement affectée par l'état de dispersion de la phase eau. Une particule primaire d'hydrate se forme à partir d'une goutte d'eau et est composée d'une coquille d'hydrate et d'un cœur liquide d'eau. C'est pourquoi la quantité d'hydrates n'est pas relative au volume mais à la surface. L'effet de l'agglomération sur l'augmentation de la taille des gouttes est schématisé par la Figure I. 19.

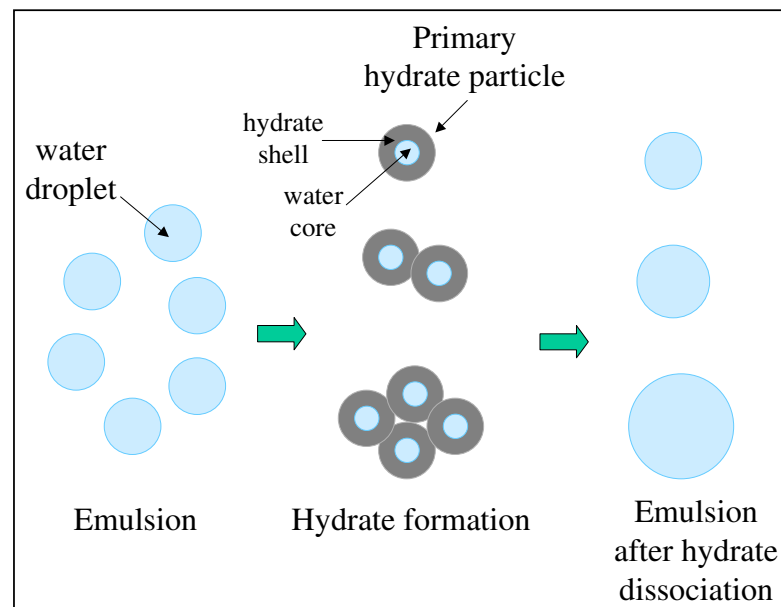


Figure I. 19 : Représentation de l'augmentation de la taille des gouttes après dissociation des hydrates [Palermo, 2005 a]

Les trois huiles ont subi deux ou trois tests de dissociations successives à -10°C sous forme d'émulsions similaires. Les différents pics de dissociation endothermiques obtenus pour chaque émulsion d'huile brute sont donnés Figure I. 20 et les données expérimentales sont reportées dans le Tableau I. 3.

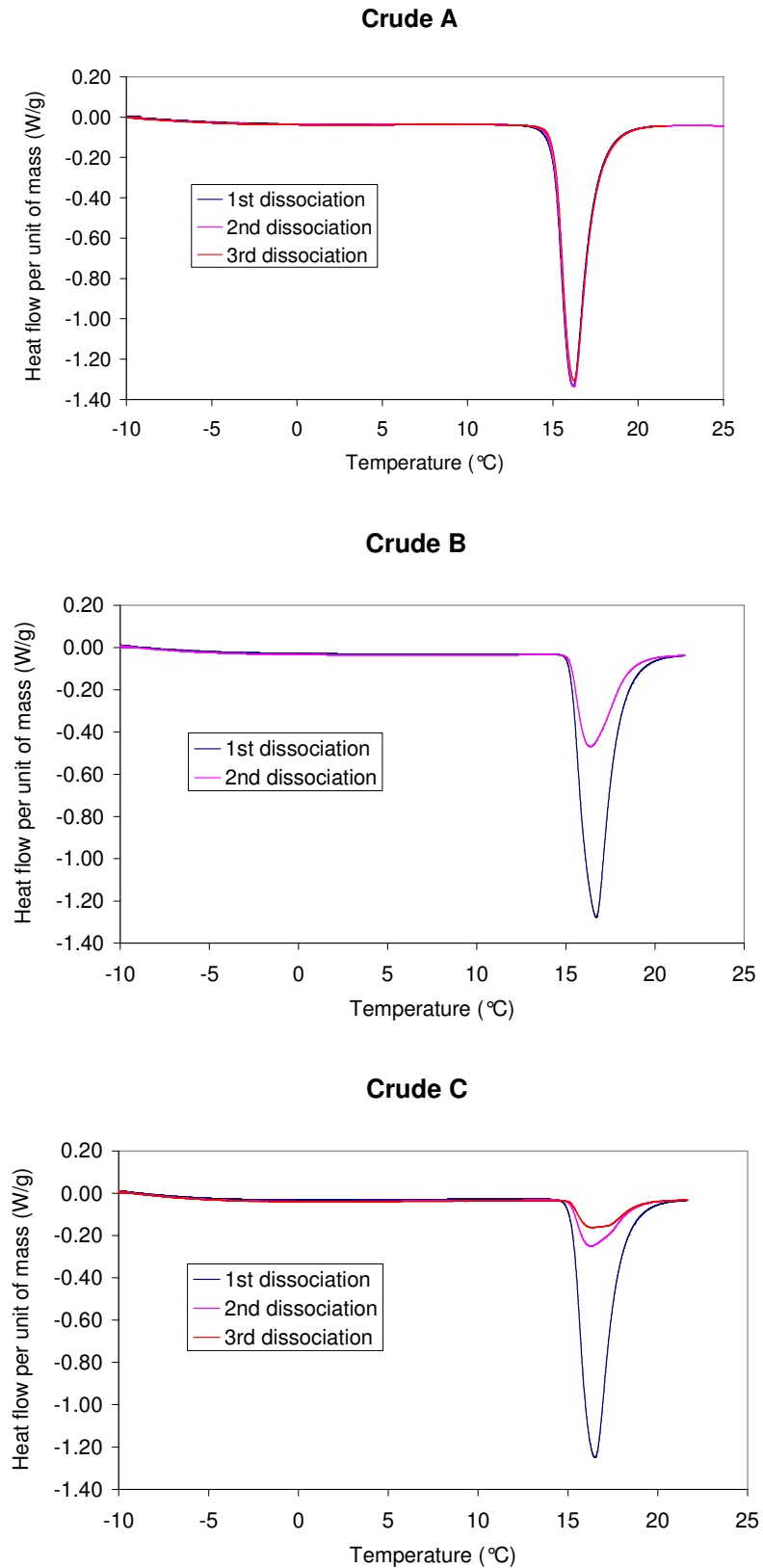


Figure I. 20 : Thermogrammes DSC de dissociation d'hydrate de méthane pour des émulsions avec les huiles A, B et C pour des cycles successifs de formation-dissociation [Palermo, 2005 a]

Huile A	ΔH_M (J/g)	Taux de conversion
1 ^{ère} dissociation	141.2	82%
2 ^{nde}	141.2	82%
3 ^{ème}	134.4	78%
Huile B		
1 ^{ère}	143.2	83%
2 ^{nde}	57.8	33%
Huile C		
1 ^{ère}	138.3	79%
2 ^{nde}	30.9	18%
3 ^{ème}	20.5	12%

Tableau I. 3 : Chaleur de dissociation et taux de conversion pour des cycles successifs de formation-dissociation

Les premiers pics de dissociation de chaque huile sont semblables. Ils apparaissent tous à 16°C ce qui correspond à la température de dissociation des hydrates de méthane. Les chaleurs de dissociation ainsi que les taux de conversion après la première formation sont quasiment identiques donc la même quantité d'hydrate s'est formée. On peut donc en déduire que la distribution de taille des gouttes d'eau dans chaque huile est identique.

Les huiles se comportent différemment les unes des autres d'après leurs thermogrammes DSC.

- Huile A : Les pics successifs de dissociation sont superposés et la valeur de la chaleur de dissociation reste la même. La taille des gouttes d'eau n'est donc pas modifiée. Aucune coalescence entre les gouttes d'eau n'est observée et donc pas d'agglomération entre particules d'hydrate.
- Huile B et C : Une forte réduction de la taille du pic de dissociation est observée. Cette diminution révèle une baisse de la surface spécifique et donc une augmentation du diamètre des gouttes d'eau entre les isothermes successifs = coalescence des gouttes d'eau entre elles lors de la dissociation ce qui traduit une agglomération des particules d'hydrates.

L'huile A a donc un meilleur pouvoir anti-agglomérant que les huiles B et C. Il est à noter que le caractère antiagglomérant de ces différentes huiles a été mis en évidence par DSC, dans des conditions statiques et à très basse température. Ces conditions sont très différentes des conditions réelles où les particules sont dans un écoulement et la température est plus élevée.

➤ *Cinétique de formation des hydrates pendant un test isotherme*

Les pics exothermiques de formation obtenus pendant les tests isothermes de l'huile A sont présentés sur la Figure I. 21.

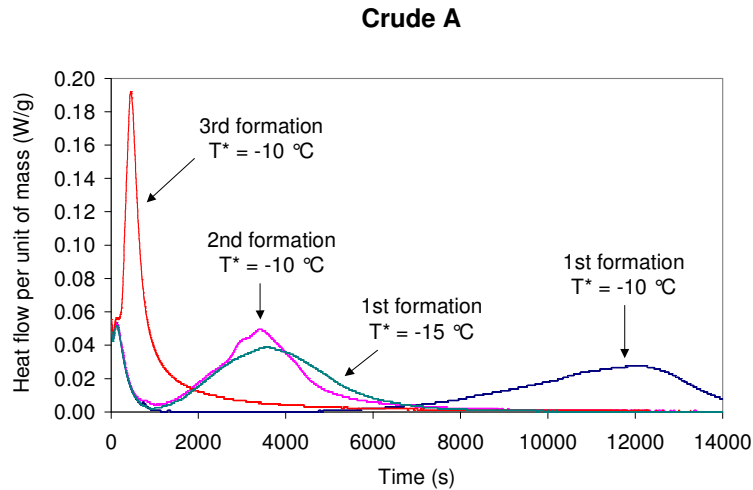


Figure I. 21 : Thermogrammes DSC de la formation d'hydrate de méthane avec l'huile A [Palermo, 2005 a]

Deux tests ont été réalisés à $T = -10^{\circ}\text{C}$ et à $T = -15^{\circ}\text{C}$ sur l'huile A. Le thermogramme permet de dire que:

- Les pics sont à peu près gaussiens
- Plus la température est faible et plus les pics sont fins et les temps d'induction petits

Or l'huile A est un bon anti-agglomérant donc ces observations sont typiques d'une huile anti-agglomérante. La diminution des temps de nucléation après plusieurs formations permet de mettre en évidence l'effet mémoire de la formation des hydrates.

Les pics exothermiques de formation d'hydrates pour les trois huiles sont reportés sur Figure I. 22 :

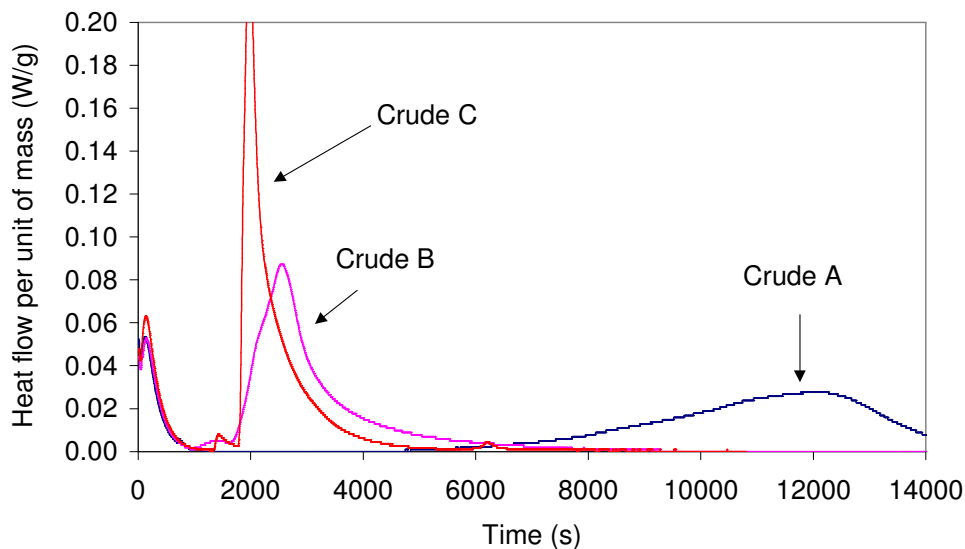


Figure I. 22: Thermogrammes DSC de la première formation d'hydrate de méthane avec les huiles A, B et C [Palermo, 2005 a]

Pour les huiles B et C, les pics sont :

- asymétriques avec une montée abrupte à leurs débuts (en particulier pour l'huile C)
- plus fins et les temps d'induction plus courts que pour l'huile A.

D'après ces résultats, il y a une forte relation entre les propriétés anti-agglomérantes des huiles brutes et la cinétique de formation des hydrates. En particulier, le taux de formation des hydrates est plus important dans un système peu anti-agglomérant (huile B et C). Si on considère que chaque goutte d'eau est un réacteur indépendant, une expérience de cinétique de formation d'hydrate avec une émulsion eau dans huile contenant N gouttes revient à faire une expérience dans N réacteurs. Le thermogramme DSC de la formation d'hydrate relate la fonction de probabilité pour une goutte d'eau de cristalliser. A l'opposé, si les gouttes d'eau ne sont pas indépendantes, alors l'occurrence de la cristallisation d'une goutte dépend de la cristallisation de ses voisines et donc le thermogramme DSC ne représente plus cette fonction de probabilité de cristallisation.

➤ *Mécanisme de cristallisation/agglomération*

La cinétique rapide associée à la propagation de la cristallisation aux gouttes voisines et les propriétés pauvrement anti-agglomérantes (huile B et C) suggère que les deux phénomènes: propagation et agglomération, sont le résultat d'un seul et même mécanisme. La propagation de la cristallisation implique qu'une goutte pourrait cristalliser par contact avec une particule d'hydrate précédemment formée. Dans ce cas, les deux particules forment un agrégat schématisé Figure I. 23. Pour des systèmes dont les propriétés anti-agglomérantes sont bonnes, les gouttes s'évitent ce qui empêche la cristallisation par contact. Le processus d'agrégation n'a pas lieu (ou moins en tout cas).

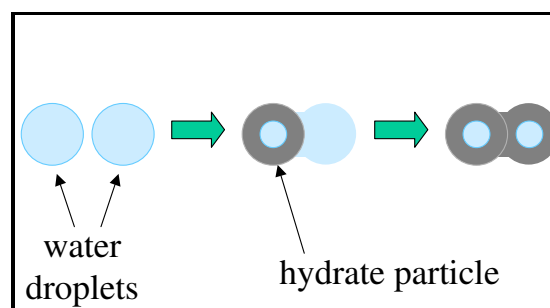


Figure I. 23 : Représentation du mécanisme de cristallisation / agglomération par contacts [Palermo, 2005 a]

I.4.2.2 Modélisation par bilan de population du mécanisme d'agglomération par contact

➤ *Modélisation d'agglomération par contact avec ponts capillaires*

Au cours de sa thèse réalisée à l'École des Mines de Saint Etienne, Annie Fidel Dufour a étudié la cristallisation et la rhéologie des hydrates de méthane dans une émulsion eau dans dodécane [Fidel Dufour, 2004]. Le tensioactif utilisé est l'IPE202, produit IFP; sa concentration est de 0,1%. La suspension étudiée est newtonienne et un bilan de population sur les particules a été réalisé pour modéliser la cristallisation et l'agglomération des

hydrates par contact par l'intermédiaire de ponts capillaires [Fidel-Dufour, 2005]. Ainsi, l'évolution temporelle de la viscosité a pu être décrite.

Pour cela, les conditions expérimentales et géométriques rencontrées lors de l'exploitation des champs pétroliers ont été reproduites. A. Fidel Dufour a donc utilisé une boucle pilote de circulation (Figure I. 24) permettant d'étudier la formation des hydrates de méthane en conditions pétrolières sous marines (haute pression et basse température). La cristallisation a été étudiée au travers de la consommation de méthane.

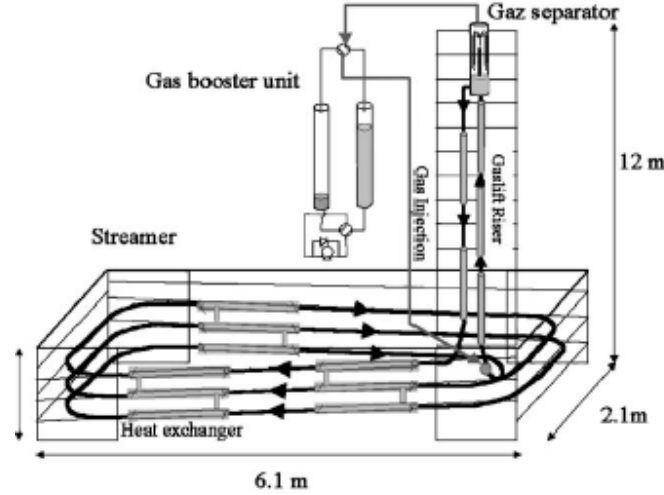
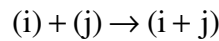


Figure I. 24 : Schéma de la boucle de circulation

La modélisation de l'évolution de la viscosité dynamique a été réalisée à partir d'un bilan de population de gouttes d'eau et de particules.

L'agglomération, dans un milieu dilué et sous écoulement laminaire, est due à la rencontre entre particules qui elle-même résulte du gradient de vitesse engendré par le cisaillement. Cette agglomération peut être modélisée comme une réaction quasi-chimique entre deux particules (i) et (j) :



avec

$$\frac{dN_{i+j}}{dt} = K_{i,j} N_i N_j \quad (\text{I. 60})$$

N_i la concentration numérique d'agrégats contenant i particules

$K_{i,j}$ la constante cinétique d'agglomération aussi appelée Kernel

$$K_{i,j} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (R_i + R_j)^3 \quad (\text{I. 61})$$

avec $\dot{\gamma} = \frac{16U_L}{3D_{pipeline}}$ le taux de cisaillement moyen dans une conduite.

U_L la vitesse du liquide dans la conduite

$D_{pipeline}$ le diamètre de la conduite

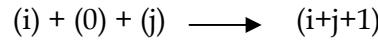
Trois populations coexistent dans la suspension :

- Les gouttes d'eau (0)
- Les gouttes d'eau cristallisées nommées particules primaires (1)
- Les agrégats avec i particules primaires (j) avec $i=2j-1$ et $j \geq 2$

Le taux de formation des particules primaires est proportionnel à la concentration en gouttes d'eau:

$$\frac{dN_1}{dt} = k_G N_0 \quad (\text{I. 62})$$

Pendant la formation, la nucléation et la croissance du cristal dans les gouttes se passent en même temps. Ces gouttes cristallisées sont ensuite transportées dans la boucle. L'agglomération de 2 agrégats formés respectivement de i et j particules primaires par ponts capillaires est modélisée par le mécanisme suivant:



Ce mécanisme nécessite une collision ternaire rendue favorable par la proximité des particules et des gouttes ($\Phi_{\text{H}_2\text{O}} > 0,07$). Il met en évidence la dépendance entre l'agglomération et la teneur en eau et il associe les tailles limites atteintes par l'agrégat avec l'appauvrissement en gouttes d'eau (0). De ce fait, la formation d'agrégats très poreux est attendue car les "ponts" sont assurés uniquement par les gouttes d'eau. La conversion d'eau en hydrate de gaz se produit en même temps que l'agglomération. La consommation en méthane apparaît donc pendant :

- La transformation des gouttes d'eau en particules d'eau cristallisées
- La croissance d'une partie des gouttes d'eau cristallisées
- La fin de la cristallisation des agrégats

La consommation en méthane continue donc alors que l'agglomération s'arrête à cause du manque de gouttes d'eau. Afin de simplifier les équations, les agrégats seront identifiés par leur nombre de particules primaires $i = 2j-1, j$ un entier.

Le bilan de population peut donc s'écrire

$$\frac{dN_1}{dt} = k_G N_0 - k_{agg} N_0 N_1 \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (\text{I. 63})$$

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} k_{agg} N_0 \sum_{i=1, i+j=k}^{k-1} N_i N_j - k_{agg} N_0 N_k \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (\text{I. 64})$$

Le nombre total d'entités élémentaires reste constant :

$$N_0 + N_1 + \sum_{k=2}^{\infty} (2k-1) N_k = N_0^0 \quad (\text{I. 65})$$

avec N_0^0 la concentration en gouttes avant la cristallisation (proportionnelle à $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$)

Les concentrations numériques en agrégats sont obtenues par résolution numérique d'équations différentielles pour $1 < k < 3000$. k_{agg} est un paramètre ajusté et pris indépendamment de Φ_{H_2O} .

D'après Mills, la fraction volumique effective rend compte de la contribution de tous les agrégats. Il est supposé que les agrégats ont une morphologie fractale dont la dimension fractale est notée D . Le rayon de ces agrégats satisfait la relation :

$$\frac{d_a}{d_p} = \left(\frac{i}{S} \right)^{1/D} \quad (I. 66)$$

Le facteur de structure S peut être calculé grâce à la relation de [Gmachowski, 1999]

$$S = 0.42D - 0.22 \quad (I. 67)$$

et un agrégat occupe le volume adimensionné $(i/S)^{3/D}$ au lieu de i . La fraction volumique effective peut être écrite :

$$\phi_{eff} = \phi_{H_2O} \left(N_0 + N_1 + \sum_{k=2}^{\infty} \left(\frac{2k-1}{S} \right)^{3/D} N_k \right) \quad (I. 68)$$

D'après le modèle de Mills [Snabre, 1998], μ la viscosité de la suspension (particules d'hydrate et gouttes d'eau), pour une émulsion, est obtenue par l'expression (I. 59).

L'effet étudié est celui de la cristallisation sur la viscosité dynamique relative de la suspension μ/μ_0 . La dimension fractale choisie est $D = 1,8$, $k_{agg}=45 \text{ s}^{-1}$ et $k_G=3,14.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les courbes expérimentales superposées au modèle sont présentées ci-dessous (Figure I. 25)

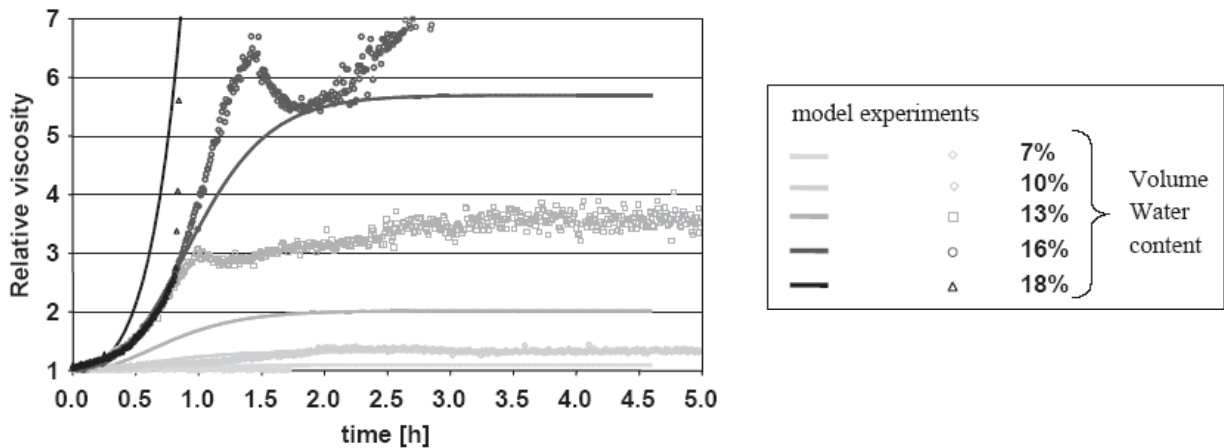


Figure I. 25 : Viscosité relative = f (temps) [Fidel Dufour, 2004]

Le modèle précédent représente correctement les expériences réalisées (Figure I. 25) dont la principale caractéristique est l'augmentation significative de la viscosité avec la quantité d'eau présente dans l'émulsion.

Ce modèle rend donc bien compte de l'existence de ponts d'eau libre permettant aux gouttes cristallisées de s'agréger avec des gouttes encore liquides ou avec des particules solides. Ce phénomène engendre une augmentation significative du volume de la phase dispersée en formant des objets fractals possédant un diamètre hydrodynamique important devant celui des gouttes d'eau. La viscosité apparente de la dispersion augmente car elle est principalement fonction de la fraction volumique effective de la phase dispersée.

➤ *Modélisation de l'agglomération par contact simplifié*

Des tests ont été réalisés dans la boucle pilote multiphase de l'IFP (Figure I. 26).

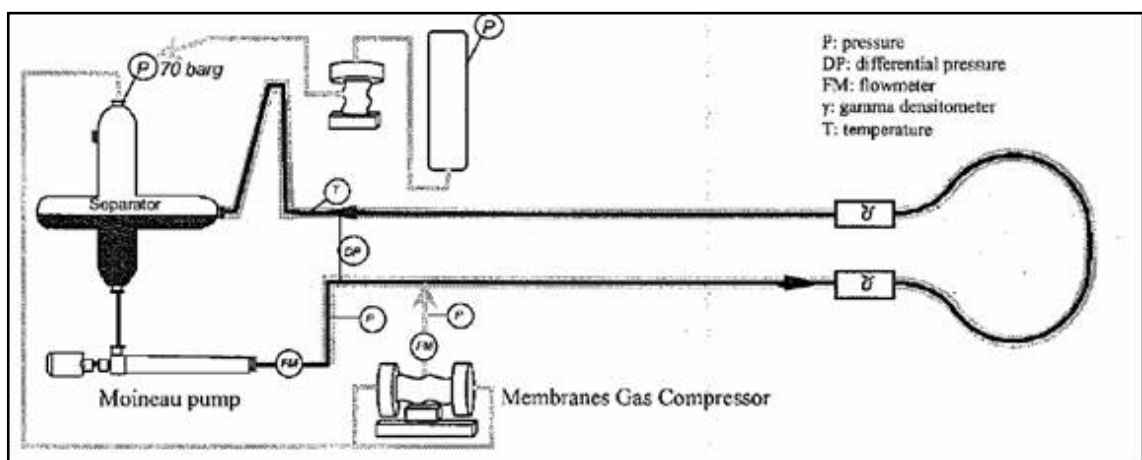
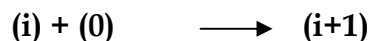


Figure I. 26 : Schéma de la boucle pilote multiphase de Solaize [Palermo, 2005 b]

Palermo *et al.* propose un mécanisme basé sur une approche de bilan de population similaire à la précédente. Cependant, le processus d'agglomération considéré ici est simplifié et associé au contact entre une goutte d'eau et une particule d'hydrate [Palermo, 2005 b]. La réaction peut s'écrire de cette façon :



Un agrégat contenant $i+1$ particules primaires provient de l'agglomération entre un agrégat contenant i particules primaires et une goutte d'eau. Une particule primaire provient de la cristallisation d'une goutte d'eau. De plus, le modèle a été modifié pour tenir compte de l'effet associé à la cinétique de dissolution des gaz dans la phase huile.

Le test détaillé de la Figure I. 27 correspond à une expérience d'écoulement à une vitesse de 1 m/s, à une fraction massique en eau de 20%. La première formation d'hydrate s'effectue à une température inférieure à 8°C.

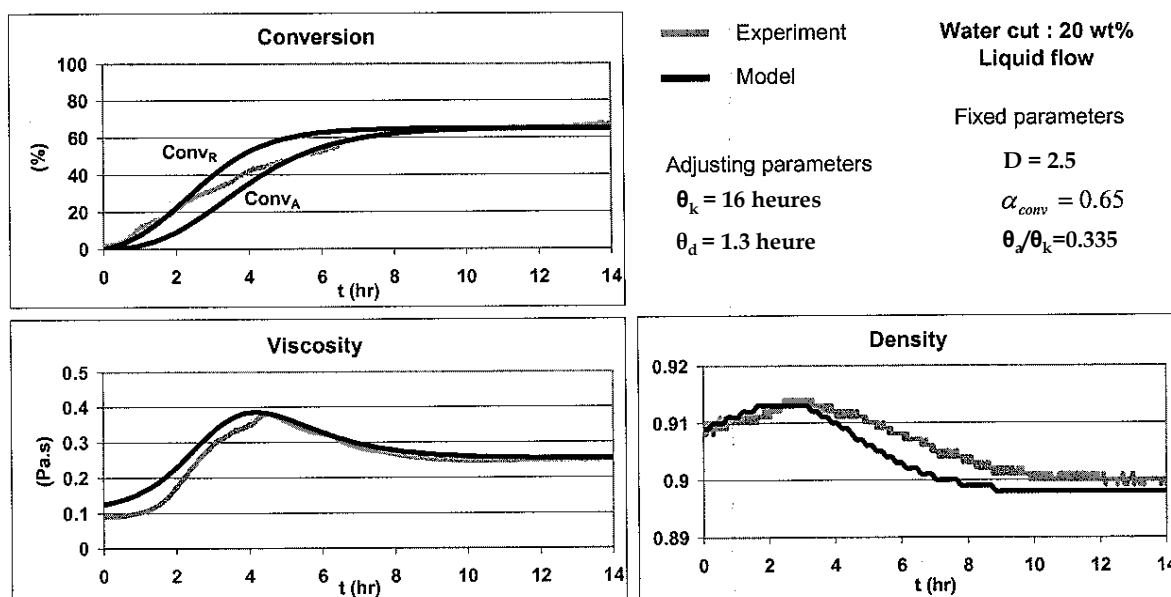


Figure I. 27 : Test de comparaison entre modèle et expérience [Palermo, 2005 b]

Différents paramètres ont été ajustés: les trois temps caractéristiques θ_a temps caractéristique d'agglomération, θ_k temps caractéristique de cristallisation et θ_d temps caractéristique de dissolution, la dimension fractale des agrégats d'hydrate D , le facteur de conversion α_{conv} et la concentration limite c_{lim} qui a été introduite seulement dans le cas d'un appauvrissement en gaz de l'huile signifiant (grande valeur de θ_d). A une fraction massique en eau de 20%, la caractérisation rhéologique des suspensions d'hydrates montre une viscosité du même ordre de grandeur quelles que soient les conditions de cisaillement imposées pendant la formation des hydrates. En testant le modèle, il est possible de montrer que la viscosité finale ne dépend que du rapport $\frac{\theta_a}{\theta_k}$ pour une valeur de D constante. Ce nombre adimensionnel apparaît comme caractérisant la tendance à l'agglomération d'une huile brute. c_{lim} n'est introduit que si l'appauvrissement en gaz de l'huile est trop important (grande valeur de θ_d). Il y a donc principalement trois paramètres à ajuster : θ_k , θ_d et $\frac{\theta_a}{\theta_k}$.

La formation d'hydrate est associée à l'augmentation de la viscosité du liquide. La valeur initiale correspond à la viscosité de l'émulsion ($\mu = 0,1$ Pa.s) et la valeur finale correspond à la viscosité apparente de la suspension d'hydrate ($\mu = 0,25$ Pa.s). Pendant le processus de formation d'hydrate, la viscosité passe par un maximum ($\mu = 0,4$ Pa.s). Cette évolution peut être représentée en prenant en compte le temps caractéristique de dissolution des gaz $\theta_d = 1,3$ heures. Les auteurs proposent que dans un premier temps, l'augmentation de la viscosité est le résultat à la fois du processus d'agglomération et de l'appauvrissement en gaz de la phase huile et dans un second temps, la dissolution des gaz mène à une diminution de la viscosité.

Au début de la formation des hydrates, les viscosités calculées avec le modèle sont plus grandes que les viscosités de l'expérience. Ceci peut être expliqué par un effet de température. Le calcul de la viscosité de la phase huile est fait pour une température de 4°C , ce qui est généralement inférieur à la température de formation des hydrates.

La densité de la phase liquide est censée diminuer avec la formation des hydrates. Cependant, dans un premier temps, la densité augmente à cause de l'appauvrissement en gaz de la phase huile.

L'effet de la cinétique de dissolution du gaz résulte aussi de la différence entre la conversion réelle $conv_R$ et la conversion apparente $conv_A$ (qui représente l'évaluation expérimentale de la fraction d'eau convertie en hydrate).

D'autres essais ont été réalisés sur cette boucle (à d'autres vitesses d'écoulement et fractions massiques en eau). Les interprétations de ces essais ont permis aux auteurs de proposer différentes conclusions :

- Le niveau de viscosité final est fixé uniquement à partir du rapport $\frac{\theta_a}{\theta_k}$. Ce nombre adimensionnel est un paramètre intrinsèque caractéristique des propriétés anti-agglomérantes des huiles brutes. Cependant, la prédiction de l'augmentation de la viscosité, liée à l'augmentation de la fraction volumique effective, nécessite quelques hypothèses sur la structure des particules d'hydrate qui peut être caractérisée par la dimension fractale D . Pour une cinétique rapide de formation d'hydrate, D est pris petit: les agrégats sont plus poreux, plus grands et plus fragiles. Pour des tests dans lesquels la fraction massique en eau est de 20% en masse, la fraction volumique effective finale des suspensions d'hydrate a été déterminée à $\Phi_{eff} \approx 0,320$ avec une fraction volumique réelle de $\Phi \approx 0,205$. A 15 % en masse, $\Phi_{eff} \approx 0,353$ avec $\Phi \approx 0,156$. L'écart plus grand entre Φ_{eff} et Φ pour ce dernier exemple est dû à une faible dimension fractale des agrégats d'hydrate.
- L'augmentation de viscosité est expliquée uniquement par un mécanisme d'appauvrissement en gaz de la phase huile.

Ce modèle donne de bons résultats pour une fraction massique en eau donnée (ici 20%). Une application de ce modèle à différentes fractions massiques en eau a échoué.

I.4.3 Mise en évidence du processus d'agglomération limitée par le cisaillement: *Shear Limited Agglomeration SLA*

Deux études sur des systèmes différents mais complémentaires ont permis de mettre en évidence le processus d'agglomération limitée par le cisaillement :

- Au cours de sa thèse réalisée à l'IFP, Ricardo Camargo a étudié les propriétés rhéologiques des hydrates de méthane dans une huile asphalténique [Camargo, 2002].
- Une étude menée par Total et l'IFP sur la boucle de Solaize sur l'agglomération de particules d'hydrate de méthane dans différents bruts a permis de modéliser l'agglomération par capillarité [Pauchard, 2006].

Ces études ont conduit les différents auteurs à modéliser ce type d'agglomération et d'en déduire certains paramètres structuraux des agrégats.

I.4.3.1 Mise en évidence expérimentale

Ricardo Camargo a étudié les propriétés rhéologiques des suspensions d'hydrates de méthane dans une huile asphalténique [Camargo, 2001]. Il a ainsi pu estimer l'amplitude et l'origine des forces d'attraction entre particules.

Par hypothèse, les cristaux d'hydrates apparaissent à l'interface eau/huile. Une coquille solide se forme autour des gouttelettes d'eau ce qui permet d'assimiler les particules d'hydrates à des particules solides. Elles sont modélisées par des sphères de même diamètre que les gouttelettes d'eau.

➤ *Modèle des suspensions concentrées agrégées [Snabre, 1998]*

Les agrégats sont caractérisés par leur dimension fractale D qui relie le nombre de particules par agrégat fractal i , au diamètre des particules d_p et au diamètre des agrégats d_a par la relation (I. 66) avec $S=1$.

Sous cisaillement, à une contrainte donnée τ , l'état stationnaire est atteint lorsque les agrégats ont leur taille maximum $d_{a,max}$. Celui ci peut être prédit en considérant soit :

- l'équilibre des forces de cohésion des agrégats et les contraintes liées au cisaillement
- la compétition entre les dynamiques d'agrégation et de fragmentation

Deux modes de rupture d'amas peuvent être considérés : l'érosion de surface et la fragmentation.

Les agrégats ne peuvent pas grossir indéfiniment à cause des forces visqueuses qui leur sont appliquées. Une taille maximum d'agrégat est donc atteinte tenant compte des contraintes de cisaillement et de la force d'adhésion entre particules.

Des expériences sur des systèmes de faible concentration ou des modèles traitant d'agrégats isolés permettent de déterminer l'ordre de grandeur du diamètre maximum $d_{a,max}$ de l'agrégat [Potanin, 1991] :

$$\frac{d_{a,max}}{d_p} = \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^m \quad (\text{I. 69})$$

avec τ_0 la pression de cohésion moyenne entre 2 particules au sein d'un agrégat, τ la contrainte exercée et m une constante qui dépend du modèle physique choisi pour décrire la compétition entre forces attractives et forces de cisaillement.

Les agrégats sont supposés se comporter comme des sphères imperméables constituées de particules en contact piégeant du fluide. Une fraction volumique effective en agrégats Φ_{eff} est par conséquent introduite, étant liée à la fraction volumique Φ par la relation (I. 58).

La loi de comportement rhéologique choisie est l'expression (I. 59) de la viscosité introduite par Mills, liant la fraction volumique effective Φ_{eff} à la viscosité μ .

A l'état stationnaire, la taille des agrégats est supposée avoir atteint sa valeur critique, on suppose que $\Phi_{\max}=4/7$, ce qui représente la capacité maximum d'empilement de sphères mono disperses empilées de façon aléatoire.

Pour une agrégation péricinétique, c'est-à-dire causée par le mouvement brownien, la dimension fractale est comprise entre 1,7 et 2,1. Sous des conditions de cisaillement, pour une agrégation dite orthocinétique, les agrégats sont plus compacts avec une dimension fractale plus grande comprise entre 2 et 2,7.

➤ *Comparaison entre le modèle et l'expérience [Camargo , 2002]*

La formation des suspensions d'hydrate de méthane dans une huile asphalténique est étudiée dans deux appareillages expérimentaux différents :

- Une cellule de rhéologie dans laquelle les hydrates sont formés à 8 MPa et 7,5°C.
- Une boucle d'écoulement de 140 m de long de diamètre externe de 2 inches dans laquelle les hydrates sont formés à 5°C et à 7,5 MPa.

Le comportement rhéologique de ces suspensions est comparé dans ces deux systèmes faisant varier la vitesse de cisaillement de la suspension. La variation de la viscosité est représentée sur la Figure I. 28.

Deux fractions volumiques en particules sont étudiées: $\Phi=0,134$ et $\Phi=0,274$. Les propriétés des suspensions étant dépendantes du temps, seuls les résultats obtenus pendant l'augmentation du cisaillement sont donnés. En effet, la destruction des agrégats semble être un processus plus rapide que leur formation.

La dimension fractale est fixée à $D=2,5$, la concentration maximale d'empilement est fixée à $\Phi_{\max}=4/7$ et le diamètre des particules à $d_p=1,5 \mu\text{m}$. La viscosité de la phase continue à 7,5°C est $\mu_o=60.10^{-3} \text{ Pa.s}$.

Les résultats des calculs présentés correspondent à une force d'attraction de 1,2 nN donc $F_a/R_p = 1,6 \text{ mN/m}$ avec $R_p = d_p/2$

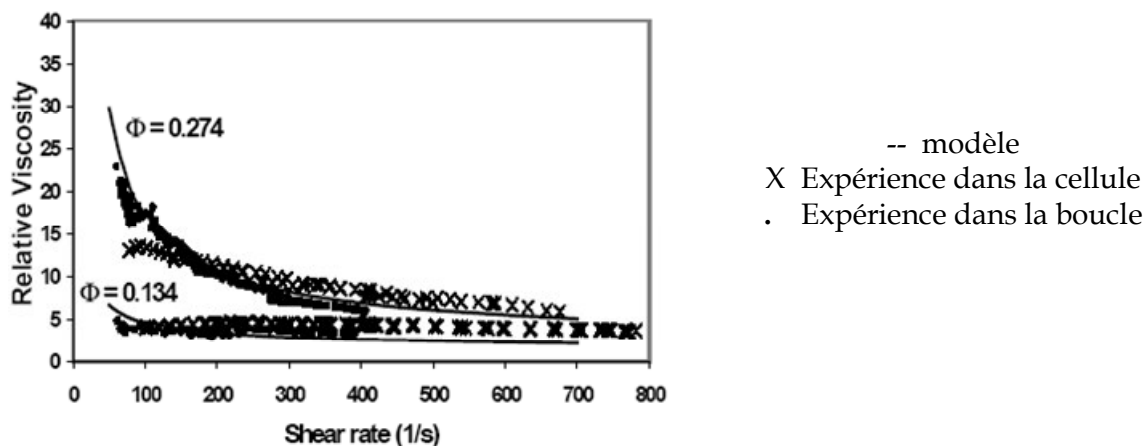


Figure I. 28 : Comparaison entre le calcul et les données expérimentales obtenues pour des suspensions d'hydrate dans une huile brute asphalténique [Camargo, 2002]

L'évolution de la viscosité relative avec le taux de cisaillement, pour différentes fractions volumiques, est bien décrite par le modèle d'agrégation de Mills exposé ci-dessus. Plus la fraction volumique est petite, plus l'augmentation de la viscosité apparaît à bas taux de cisaillement.

Afin de mieux connaître les propriétés physico-chimiques des suspensions d'hydrates, l'origine des forces d'interaction entre les particules d'hydrate dans ce système a été analysée. La stabilité des colloïdes est décrite par les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques ou de double couche. Dans le cas des émulsions eau dans huile, les forces de répulsion électrostatiques sont négligeables. Seules existent les forces de Van der Waals (forces attractives pour des particules identiques). Ces forces attractives de Van der Waals deviennent significatives en dessous d'une distance de séparation de l'ordre de la dizaine de nanomètre ; si $D > 1 \text{ nm}$ alors $F_a/R_p \ll 0,5 \text{ mN/m}$.

Mais, compte tenu de la rugosité des particules d'hydrates et de l'adsorption des asphaltènes à leur surface, une telle distance entre les particules n'est pas envisageable. De plus, les asphaltènes adsorbés à la surface des hydrates repoussent les particules les unes des autres, les forces de Van der Waals ne sont donc pas suffisantes pour expliquer le phénomène d'agrégation des particules d'hydrates. Le changement des propriétés de surface dû aux asphaltènes implique une attraction plus forte entre les particules; il s'agit d'attraction de type inter-chaines ou forces pontantes. Ce type de forces a été mesuré par **Israelachvili et Christenson (1987)** grâce à un appareil de mesure de forces de surface SFA. Les forces mesurées sont de l'ordre de 5 à 0,5 mN/m avec des distances de $D \approx 3 \text{ à } 5 \text{ nm}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les données expérimentales de Camargo ($F_a/R_p = 1,6 \text{ mN/m}$).

D'après les auteurs, ce type de forces est à l'origine de l'agrégation réversible entre particules d'hydrates (suspension rhéofluidifiante).

Mais qu'en est-il des forces impliquées dans le cas d'agrégation irréversible et donc de formation de bouchon? D'autres forces sont à l'origine de ce phénomène. Camargo *et al.* propose un modèle de forces capillaires pour expliquer le processus d'agglomération. En effet, pendant la formation d'hydrates, les particules d'hydrate et des gouttes d'eau coexistent dans le système. Les gouttes d'eau forment des ponts entre les particules solides générant des forces capillaires entre particules (Figure I. 29) :

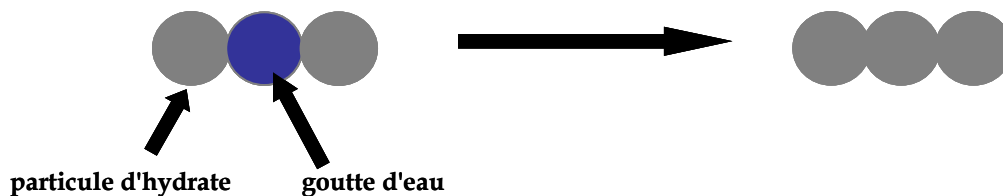


Figure I. 29 : Modèle de cristallisation et d'agglomération par forces capillaires

L'ordre de grandeur des forces capillaires F_a/R_p est de 50 mN/m. Cette valeur est bien plus importante que celle estimée par l'expérience (1,6 mN/m) ou bien que celle des forces de Van der Waals ($< 0,5 \text{ mN/m}$).

Dans le cas de l'huile brute asphalténique étudiée par Camargo *et al.*, l'adsorption des asphaltènes à la surface des particules d'hydrate les rend plus hydrophobes et empêche le

processus d'agglomération par pont capillaire de molécules d'eau. Ceci explique la formation d'agrégats d'hydrates réversible, due aux forces causées par la présence des asphaltènes à la surface des particules d'hydrate.

I.4.3.2 Modélisation de l'agglomération limitée par le cisaillement SLA

➤ Contexte

Une étude récente menée à l'IFP dans la boucle de Solaize en partenariat avec Total a permis d'étudier les propriétés rhéologiques d'une suspension d'hydrates en écoulement dans une huile brute en fonction de la concentration en eau et de la vitesse d'écoulement [Pauchard, 2006]. Cette étude a permis de réaliser un modèle pour prédire l'agglomération des particules d'hydrate par la perte de charge dans une boucle. Les expériences ont été réalisées sur une huile brute fournie par Total. D'après les vitesses d'écoulement et les pertes de charge observées pendant les tests, et en considérant que l'écoulement est homogène et laminaire, la viscosité apparente de la suspension d'hydrates peut être calculée par :

$$\mu = \frac{\pi D_{pipeline}^4 \Delta P}{128 Q L_{pipeline}} \quad (I. 70)$$

Pour cette étude, le modèle d'agglomération de Camargo a été testé [I.4.3.1]. Le modèle de cristallisation et d'agglomération prédit est l'agglomération des particules d'hydrate par ponts capillaires qui est dépendante du cisaillement mais semble transitoirement réversible.

➤ Tests et carte de prédiction

Les tests réalisés dans la boucle permettent de déterminer les propriétés physiques de l'huile brute et de son émulsion à différentes compositions en eau. Ils permettent également d'ajuster les paramètres empiriques nécessaires à la prédiction de la pression à l'état initial, la nature de la force d'adhésion, l'intensité des forces entre les particules d'hydrate ainsi que la dimension fractale D des agrégats d'hydrate. Il est alors possible de calculer la perte de charge ΔP dans la conduite.

Deux cas sont envisagés pour prédire la perte de charge finale : le phénomène transitoire de cristallisation d'hydrate et l'agglomération finale. Le maximum de perte de charge est obtenu si l'huile reste sous saturée en gaz après la formation des hydrates. Au contraire, le minimum de perte de charge a lieu quand l'huile reste partiellement saturée en gaz.

La prédiction de la perte de charge finale est basée sur l'hypothèse d'une taille finale d'agrégat contrôlée par le cisaillement. En effet, en combinant les relations (I. 58) et (I. 69) et comme le propose Chougnnet *et al.*, la dépendance de la taille de l'agrégat et donc de la fraction volumique effective à la contrainte de cisaillement peut s'écrire [Chougnnet, 2006]

$$\frac{\phi_{eff}}{\phi} = \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^{(3-D)m} \quad (I. 71)$$

Cette relation peut également être présentée sous forme de la perte de charge en fonction de la vitesse d'écoulement.

En effet, dans une conduite en écoulement laminaire :

$$\frac{\Delta P}{L_{\text{pipeline}}} = \frac{\tau_{\text{paroi}}}{4D_{\text{pipeline}}} \quad (\text{I. 72})$$

De plus,

$$Q = \frac{\pi D_{\text{pipeline}}^2}{4} U_L \quad (\text{I. 73})$$

Donc, en combinant, (I. 70) et (I. 73), on a :

$$\frac{\Delta P}{L_{\text{pipeline}}} = \frac{32U_L}{D^2} \mu \quad (\text{I. 74})$$

La viscosité μ dépend de la fraction volumique effective Φ_{eff} d'après la relation (I. 59) laquelle dépend de la contrainte τ d'après la relation (I. 71): la viscosité dépend donc de la contrainte, laquelle est liée à $\Delta P/L_{\text{pipeline}}$ d'après (I. 72).

$$\frac{\Delta P}{L_{\text{pipeline}}} = \frac{32U_L}{D^2} f\left(\frac{\Delta P}{L_{\text{pipeline}}}\right) \quad (\text{I. 75})$$

Pour une fraction volumique donnée, la carte de prédiction $\Delta P/L_{\text{pipeline}}$ en fonction de la vitesse d'écoulement peut être tracée.

Il est supposé que le gaz réussit à saturer l'huile après un moment et donc que l'équilibre thermodynamique est atteint. La perte de charge qui correspond au cas saturé est alors prise en compte pour proposer une carte de prédiction (Figure I. 30)

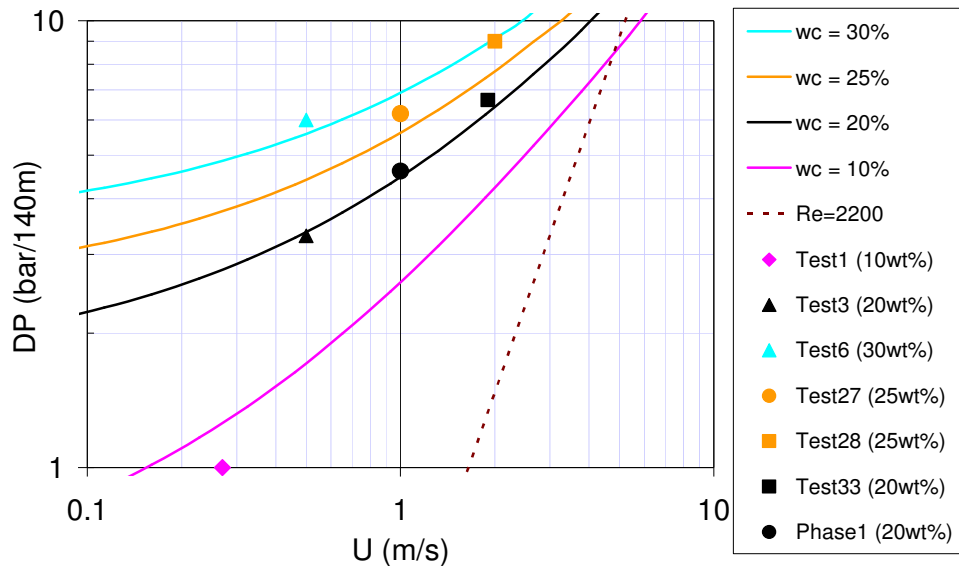


Figure I. 30 : Carte de prédiction pour un tube de 5 cm de diamètre: comparaison entre expérience et modèle, wc = fraction volumique initiale en eau, longueur de la conduite = 140 m [Pauchard, 2006]

La Figure I. 30 présente la variation de la perte de charge en fonction de la vitesse d'écoulement de la suspension dans une boucle de 5 cm de diamètre interne. Les valeurs prédites sont superposées aux valeurs expérimentales. Une bonne corrélation entre la prédiction et les données acquises est observée pour les faibles fractions volumiques en eau, c'est-à-dire quand l'huile est saturée en gaz en permanence. Pour une forte fraction volumique en eau, les points expérimentaux sont localisés légèrement au dessus de la courbe de prédiction car l'huile est temporairement sous saturée en gaz.

Dans ce contexte précis, grâce à ces expériences dans la boucle pilote, l'évolution de la perte de charge pendant la formation d'hydrate et l'agglomération a été complètement interprétée. L'analyse de la densité de la suspension a permis de comprendre les effets de la quantité de gaz dissous dans la phase huile sur la perte de charge. Ces travaux permettent une estimation de la perte de charge maximale qui peut avoir lieu dans une conduite dans la zone de stabilité des hydrates de gaz.

I.4.4 Conclusion et perspectives du travail de modélisation

D'après l'étude bibliographique ci-dessus, deux types d'approches sont aujourd'hui envisagées :

- ***Un mécanisme d'agglomération par contact*** : la taille est contrôlée par le rapport des temps θ_a / θ_k
- ***Un mécanisme d'agglomération limitée par le cisaillement SLA***: la taille est contrôlée par la balance entre la force d'adhésion des particules et le cisaillement imposé.

Le but de ce travail de thèse est donc d'essayer de comprendre quels modèles d'agglomération doivent être privilégiés pour quels types d'huile. Est-ce plutôt une agglomération par contact ou bien plutôt limitée par le cisaillement ?

L'objectif final est de prédire les conditions de bouchage des conduites par les hydrates de gaz. Pour cela, des objectifs intermédiaires sont fixés. Pour cela, la compréhension des mécanismes de cristallisation et d'agglomération de particules d'hydrate de gaz, la comparaison des processus de cristallisation et d'agglomération hydrate / glace et la compréhension de l'influence de la physico chimie de l'interface eau / huile sur les processus de cristallisation et d'agglomération sont étudiées.

La suite du travail est présentée en trois parties :

- Le chapitre 2 permettra d'exposer la méthodologie utilisée pour l'étude de l'agglomération des particules d'hydrates.
- Dans le chapitre 3 seront détaillés les différents résultats expérimentaux.
- Dans le chapitre 4 est présenté le travail de modélisation élaboré à partir de cette étude bibliographique et des différents résultats expérimentaux.

CHAPITRE 2 :
METHODES EXPERIMENTALES

Dans la première partie de ce chapitre, le système d'étude pour la cristallisation et l'agglomération des particules de glace et d'hydrate va être présenté et justifié. Dans un second temps, les méthodes de caractérisation et la méthodologie utilisées vont être détaillées afin de comprendre quels paramètres importants sont tirés de cette étude et de quelle manière.

II.1 Choix du système d'étude : émulsion modèle

La cristallisation et l'agglomération des particules d'hydrate de gaz sont étudiées dans le cas d'une émulsion eau dans une phase hydrocarbonée. L'agglomération de ces particules d'hydrate est comparée à celle de particules de glace dans une émulsion eau dans huile du même type.

Pour mieux comprendre le phénomène d'agglomération de particules d'hydrates dans une émulsion eau dans huile, trois émulsions modèles sont utilisées dans ce travail de thèse. La phase dispersée est de l'eau pure. Le tensioactif qui stabilise les trois émulsions est constitué par des asphaltènes. Ils sont obtenus à partir du brut vénézuélien SINCOR par précipitation dans de l'heptane. Seule diffère la phase huile :

- **L'orthoxylène C_8H_{10}** pour l'étude de la glace; le système est alors nommé **XA** par la suite
- **Un mélange Orthoxylène/Dodécane $C_{12}H_{26}$** pour l'étude de la glace nommé **XDA** par la suite
- **Un mélange Orthoxylène/ Trichlorofluorométhane** pour l'étude des hydrates nommé **XFA** par la suite

Les phases huile choisies sont des huiles simples dont les caractéristiques sont parfaitement connues afin de maîtriser le système étudié. On fait varier la composition de la phase huile dans le but d'étudier l'influence de deux paramètres sur les processus de cristallisation et d'agglomération des particules de glace et d'hydrate :

- **La physico chimie de l'interface eau/huile** c'est-à-dire l'état de floculation des asphaltènes. Pour cela on compare les résultats des émulsions XA (dans laquelle les asphaltènes sont solubles) et de l'émulsion XDA (dans laquelle les asphaltènes sont proche de leur seuil de floculation et donc stabilisent mieux l'émulsion). Dans ces deux émulsions, le même type de particules est formé : des particules de glace.
- **Le type de particules** : glace dans le système XDA et hydrate dans le système XFA. Dans ces deux émulsions la physico chimie de l'interface eau/huile est la même : les asphaltènes sont proches de leur seuil de floculation.

II.1.1 Les asphaltènes

Les bruts pétroliers sont constitués à la fois d'asphaltènes, insolubles dans l'heptane à reflux (98°C) mais solubles dans le toluène, et de maltènes (composés Saturés, Aromatiques et Résines). Les asphaltènes étant par définition insolubles dans l'heptane, on utilise cette

propriété pour les précipiter puis les séparer de la fraction liquide (maltènes+heptane) par un système de filtration. La méthode de séparation des Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes est appelée séparation SARA. Le processus de séparation est défini par la norme AFNOR NF T60-115 (mai 1970).

L'huile brute dont sont extraits les asphaltènes est l'huile vénézuélienne SINCOR. Le désasphaltage étant réalisé avec de l'heptane, les asphaltènes synthétisés seront nommés SINCOR I7 (insolubles dans l'heptane).

II.1.2 Élaboration d'une émulsion

Pour préparer l'émulsion, les asphaltènes sont dissous dans l'huile. Ce mélange huile + asphaltènes formera la phase continue à laquelle l'eau sera ajoutée goutte à goutte pour former l'émulsion.

Pour l'étude de l'agglomération des particules d'hydrate de gaz dans des émulsions eau dans huile, une émulsion modèle et un hydrate modèle ont été utilisés afin de simplifier le système. En effet, une émulsion pétrolière, contenant une huile brute et de l'eau, a une composition assez compliquée et diverse qui met en œuvre beaucoup de composés différents.

Différentes méthodes pour élaborer une émulsion peuvent être utilisées. Ces méthodes prennent toutes en compte un cisaillement nécessaire pour créer l'énergie mécanique afin de disperser un liquide dans un autre, à savoir ici l'eau dans l'huile [**Brochette, techniques de l'ingénieur**]. Les émulsions élaborées au cours de cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un Ultra-turrax®. Cet appareil est constitué d'un moteur qui fait tourner une tige métallique dont l'embout possède une forme spéciale capable de cisailer l'interface eau/huile du mélange. Selon la quantité d'émulsion préparée et la taille des gouttes d'eau envisagées, plusieurs diamètres de tiges peuvent être utilisés. Il est également possible de faire varier la vitesse de cisaillement de l'appareil selon l'émulsion envisagée. Notre émulsion sera élaborée avec un Ultra-turrax® de 8 mm de diamètre à la vitesse de 13 500 tours par minute et ce pendant une minute. L'eau est ajoutée goutte à goutte dans la phase huile+asphaltènes déjà dissous.

II.1.3 Le système glace

Pour les suspensions de glace, deux phases huiles sont utilisées:

- Orthoxylène (ou xylène) XA
- Orthoxylène + Dodécane XDA

Le xylène est un dispersant des asphaltènes alors que le dodécane précipite les asphaltènes. Ainsi, le dodécane est ajouté au xylène dans certaines proportions pour la suspension de glace afin de se rapprocher du début de floculation des asphaltènes. Dans ces conditions, les propriétés de stabilisation de l'émulsion sont maximales [**Mac Lean, 1997**]. Les conditions de début de floculation des asphaltènes sont déterminées par microscopie optique avec différentes proportions dodécane/xylène en présence d'asphaltènes SINCOR I7 (Figure II. 1)

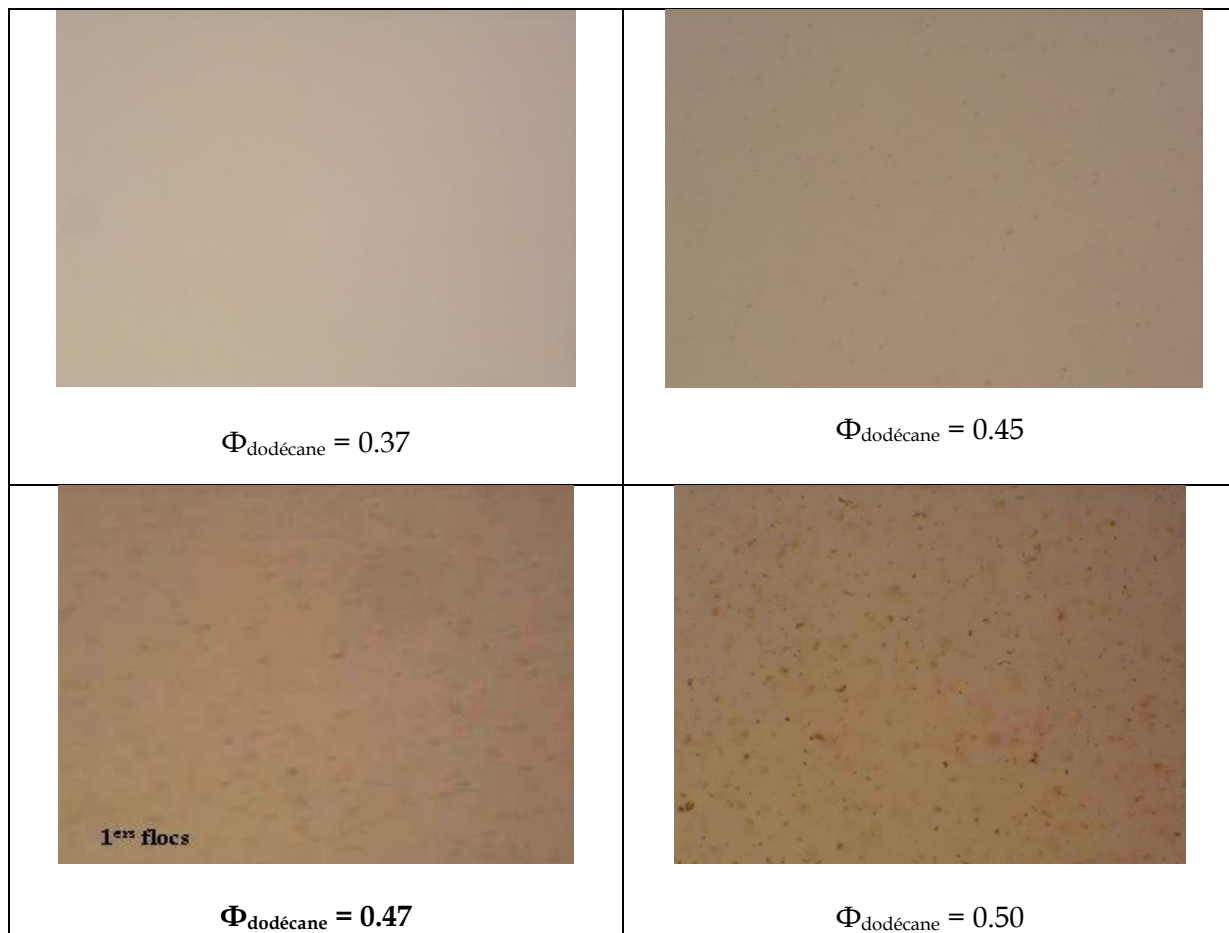


Figure II. 1 : Photographies microscopie optique des mélanges asphaltènes SINCOR I7 / xylène / dodécane

II.1.4 Le système hydrate

L'hydrate étudié est l'hydrate de trichlorofluorométhane, dont la formule chimique est CCl_3F , aussi connu sous le nom de Fréon 11®. Notre choix a été motivé par le fait que les hydrates de Fréon se forment à pression atmosphérique ce qui permet d'utiliser de nombreuses techniques de caractérisation sans les difficultés dues à la pression. De plus, le Fréon modélise bien l'action du méthane car, tout comme ce dernier, il est soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau. Il permet ainsi de bien rendre compte du phénomène de transfert du composé formant l'hydrate (ici le Fréon) entre la phase huile et la phase eau pendant la formation de ces derniers. En revanche, l'inconvénient du Fréon est sa volatilité. En effet, sa température d'ébullition est égale à 24°C , il est donc très volatil à température ambiante. Il a ainsi été nécessaire de trouver des solutions pour rendre les installations étanches.

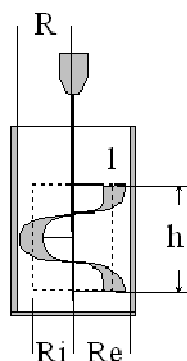
Tout comme le dodécane, le Fréon est un flocculant des asphaltènes. Ainsi, orthoxylène et Fréon sont mélangés dans des proportions telles que les asphaltènes soient proches de leur seuil de floculation pour ainsi rendre l'émulsion plus stable [Mac Lean, 1997]. Il a été vérifié qu'il faut une fraction volumique de 54% de Fréon pour être proche du seuil de floculation des asphaltènes SINCOR I7. Les photographies sont présentées dans la partie III.2.1.

Dans le cas de la phase huile XDA et XFA, les asphaltènes sont dans le même état de floculation donc la cristallisation et l'agglomération des particules de glace et d'hydrate pourront donc être étudiées pour des conditions physico-chimiques comparables.

II.2 Méthodes de caractérisation

Afin de réaliser l'étude de l'agglomération de particules d'hydrate dans une émulsion eau dans huile, trois principales méthodes de caractérisation sont utilisées : la rhéologie, la relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire et la microscopie optique.

Afin de reproduire les conditions d'écoulement des particules dans les pipelines, les mesures rhéologiques et en RMN sont effectuées sous écoulement et sous cisaillement contrôlé. En effet, dans chacun des systèmes de mesure (en rhéologie) et dans le tube (en RMN), l'émulsion est susceptible de sédimenter. Pour éviter cela et ainsi répartir au mieux dans la suspension les gouttes d'eau ou de cristaux, les mesures rhéologiques effectuées pendant le phénomène d'agglomération de particules sont réalisées en utilisant une géométrie de type Hélice [Ait-Kadi, 2002] (Figure II. 2). L'analyse des résultats est effectuée en faisant une analogie avec un système Couette classique (II.2.1.1). L'hélice représentée sur la Figure II. 2 est celle utilisée pour les suspensions d'hydrate dans le rhéomètre sous pression Anton Paar décrit dans le paragraphe II.2.1.2



----- Cylindre Couette équivalent

Figure II. 2 : Hélice utilisée en rhéologie pour les systèmes de suspensions d'hydrate - schéma et dimensions du cylindre équivalent. $h = 34 \text{ mm}$; $Re = 18.35 \text{ mm}$; $R = 16.5 \text{ mm}$; $Ri = 13.95 \text{ mm}$; $l = 8 \text{ mm}$

Afin de compléter les mesures de rhéologie, des mesures de relaxométrie RMN ont été réalisées dans les mêmes conditions de cisaillement que les mesures de rhéologie. En effet, une hélice (Figure II. 3 a) située dans le fond d'un tube RMN (b) et centrée grâce à des stoppeurs (c) est reliée au moteur (d) ce qui permet une rotation à vitesse contrôlée. Cette hélice a été calibrée en utilisant la même procédure que pour celle utilisée en rhéologie.

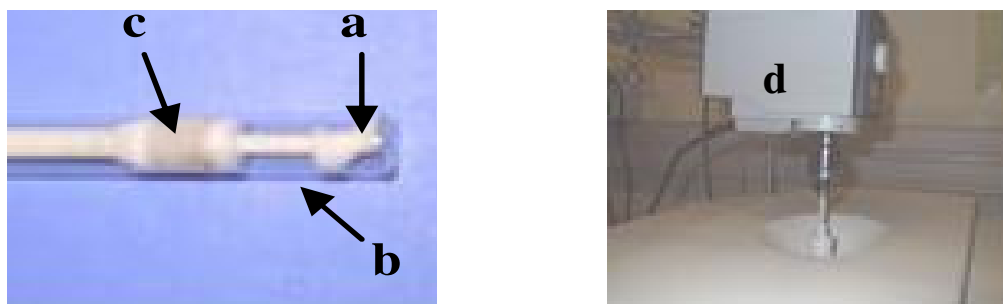


Figure II. 3 : Hélice RMN et montage sur l'appareillage RMN

Ainsi, comme les suspensions de particules étudiées subissent le même cisaillement, les phénomènes observés et les informations apportées par les deux techniques peuvent être comparés. Cependant, les volumes mis en œuvre dans les deux techniques sont très différents. En effet, pour la RMN, l'étude est réalisée sur 1 mL de solution alors que pour la rhéologie, les cellules contiennent respectivement 50 mL de solution pour les systèmes glace et 30 mL pour le système hydrate. Ces volumes sont imposés par l'appareillage utilisé.

En ce qui concerne la microscopie optique, qui apporte essentiellement des informations qualitatives et macroscopiques, les suspensions ne sont pas cisillées. Ce fait devra être pris en compte dans l'analyse de nos résultats.

En complément de ces trois techniques, des mesures d'indices de réfraction et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont réalisées pour apporter des informations complémentaires et des précisions sur nos systèmes.

II.2.1 Mesures rhéologiques

Dans cette partie, nous allons présenter quelques notions fondamentales de rhéologie et le protocole de mesures mis en place pour étudier la cristallisation et l'agglomération des suspensions de glace et d'hydrate par rhéologie.

II.2.1.1 Principe et description du régime d'écoulement utilisé : écoulement de type Couette [Couarraze, 2000]

La classe de rhéomètre utilisée pour l'étude de l'agglomération des suspensions de glace et d'hydrate est un rhéomètre rotatif. Différents mobiles peuvent être utilisés dont en particulier la géométrie de type Couette. Il s'agit d'une géométrie constituée de deux cylindres concentriques : un cylindre fixe de rayon R_1 et un cylindre en rotation de rayon R_2 séparé d'un entrefer (Figure II. 4).

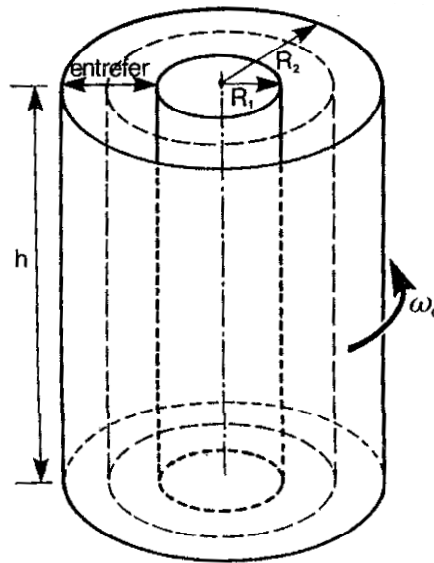


Figure II. 4 : Schéma de la géométrie cylindre coaxiaux, de rayons R_1 et R_2 , et de hauteur h

Le mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant à l'un des cylindres en mouvement de rotation uniforme de vitesse angulaire ω_0 , l'autre cylindre restant immobile. Le fluide se décompose en couches cylindriques coaxiales, animées de vitesses angulaires différentes, variant continûment de 0 pour la couche en contact avec le cylindre intérieur fixe à ω_0 pour la couche en contact avec le cylindre extérieur mobile. Par suite du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement γ et une contrainte τ .

Compte tenu de la nature du fluide et des vitesses de rotation,, l'écoulement est parfaitement laminaire et aucune turbulence ne peut venir contrecarrer une éventuelle sédimentation des particules. C'est pourquoi, en se référant aux travaux de Choplin *et. al*, nous avons utilisé une géométrie de type hélice. L'avantage de cette géométrie par rapport au cylindre de Couette est qu'elle évite les problèmes de sédimentation en créant un Vortex au sein de l'hélice qui permet aux gouttes de l'émulsion d'être dispersées de façon homogène dans la phase huile. Pour obtenir des valeurs rhéologiques quantitatives, il convient donc faire une analogie de Couette c'est-à-dire de déterminer le rayon R_1 du cylindre interne d'un système Couette virtuel, ayant la même hauteur L que l'agitateur, pour lequel, à vitesse angulaire de rotation donnée ω_0 , le couple C généré dans la géométrie (de rayon externe R_2) est macroscopiquement identique à celui généré par le système hélice [Choplin, 2007]. L'analogie entre le système hélice réel et le système analogue de Couette est représentée sur la Figure II. 5.

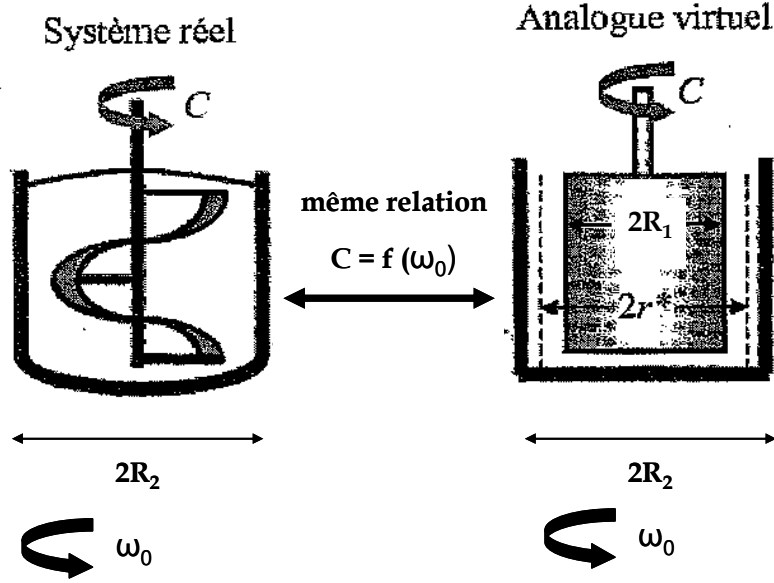


Figure II. 5 : Principe de l'analogie Couette [Choplin, 2007]

La résolution des équations de conservation dans la géométrie cylindre double entrefer pour un fluide en loi de puissance conduit à :

$$R_1 = \frac{R_2}{\left(1 + \frac{4\pi\omega_0}{n} \left(\frac{2\pi K L R_2^2}{C}\right)^{1/n}\right)^{n/2}} \quad (\text{II. 1})$$

où n est l'indice de la loi puissance et K la consistance.

Pour une série de couples de valeurs (ω_0, C) , R_1 est une fonction faible de l'indice d'écoulement n si l'on excepte le cas limite où n tend vers 0, donc pour la très grande majorité des fluides réels. Par conséquent, R_1 peut être déterminé dans le cas où $n=1$ c'est-à-dire pour un fluide newtonien de viscosité connue. La contrainte de cisaillement s'exprime par :

$$\tau(r) = \frac{C}{2\pi L r^2} \quad (\text{II. 2})$$

et la vitesse de cisaillement par :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\omega_0 \frac{4\pi}{n} \left(\frac{R_1}{r}\right)^{2/n}}{1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{2/n}} \quad (\text{II. 3})$$

L'analyse de cette dernière équation montre que, même dans le cas d'un entrefer large, il existe une seule position $r=r^*$ pour laquelle la vitesse de cisaillement est indépendante de n .

Cette valeur r^* peut donc être calculée pour le cas particulier où $n=1$. La vitesse de cisaillement à cette position spécifique $r = r^*$ est donc proportionnelle à ω_0 . On peut donc écrire $\dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}} \omega_0$ avec $K_{\dot{\gamma}}$ la constante de Metzner-Otto, bien connue dans le domaine de l'agitation-mélange en régime laminaire, qui utilise le concept de vitesse de cisaillement effective et qui, jusqu'ici, ne pouvait être déterminée qu'à l'aide de corrélations empiriques [Brito de La funte, 1992]. Pour accéder à la viscosité apparente ou effective, il suffit donc d'effectuer le rapport de la contrainte de cisaillement évaluée à r^* à la vitesse de cisaillement également évaluée à r^* et pour $n=1$ à l'aide des équations précédentes.

II.2.1.2 Appareillage

Deux types de rhéomètres ont été utilisés pour étudier la cristallisation l'agglomération de particules : l'AR2000 de TA Instrument pour les particules de glace et l'Anton Paar MCR301 pour les particules d'hydrate. L'AR2000 est équipé d'une cellule ouverte alors que l'Anton Paar est équipé d'une cellule étanche qui empêche l'évaporation du Fréon et ainsi permet un contrôle de la stœchiométrie eau/Fréon. Cette seconde cellule est capable de supporter une pression de 150 bars à une température de 300°C.

➤ AR 2000 de TA Instrument

Le rhéomètre AR2000 (Figure II. 6), commercialisé par la société TA Instruments, est un rhéomètre à contrainte imposé. Cet appareil possède une technologie de déplacement sans contact basée sur l'utilisation de paliers à air. Ceux-ci permettent de réduire au maximum les frottements pouvant perturber les mesures. Il est donc impératif d'avoir un air d'une extrême pureté grâce à des filtres spéciaux.

Ce rhéomètre est équipé d'un système de régulation de température Peltier ($T=-10^\circ\text{C}/150^\circ\text{C}$) destiné à être utilisé avec des géométries cylindriques. Il utilise la technologie Smart Swap™ qui permet à l'appareil de détecter automatiquement le type de système de régulation installé et au logiciel de charger les paramètres de calibration appropriés.



Figure II. 6 : Photographie du Rhéomètre AR 2000

➤ MRC 301 d'Anton Paar

Le rhéomètre Physica M301 (Figure II. 7), commercialisé par la société Anton Paar, est également un rhéomètre à contrainte imposée. Il est équipé d'une cellule capable de supporter des pressions de 150 bars à une température maximum de 300°C. Cet appareil possède également une technologie de déplacement sans contact basée sur l'utilisation de paliers à air. Ceux-ci permettent de réduire au maximum les frottements pouvant perturber les mesures. Le rotor de la cellule sous pression est entraîné magnétiquement. Les aimants internes à la cellule sont supportés par des roulements à billes dont la qualité est à vérifier.



Figure II. 7 : Photographie du Rhéomètre Anton Paar MCR301

II.2.1.3 Exploitations des mesures et des résultats

Les émulsions d'eau dans huile avec et sans Fréon sont introduites dans les cellules des rhéomètres et subissent toujours le même programme de température :

- Une descente en température à 1°C /min jusqu'à -7°C pour les suspensions de glace et -5°C pour les suspensions d'hydrates à cisaillement constant
- Deux rhéogrammes : un aller et un retour en cisaillement de $[0; \dot{\gamma}]$ avec $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} ou 100s^{-1}
- Une isotherme à la température de travail sous cisaillement constant pendant la phase de cristallisation
- Deux rhéogrammes : un aller et un retour en cisaillement de $[0; \dot{\gamma}]$ avec $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} ou 100s^{-1}
- Une montée en température à 1°C /min jusqu'à l'ambiante pour dissocier les cristaux

La température de cristallisation des suspensions a été choisie afin que la suspension ne cristallise pas immédiatement c'est-à-dire qu'elle ait le temps de subir deux rhéogrammes et

de commencer le palier d'isotherme. Ces températures ont été fixées grâce à une étude préliminaire à différentes températures de sous refroidissement.

La cristallisation et l'agglomération sont observées et étudiées pendant l'étape d'isotherme. L'évolution de la viscosité est la conséquence de l'agglomération des cristaux dans la suspension. Voici sur la Figure II. 8, un exemple de courbes obtenues pendant l'isotherme.

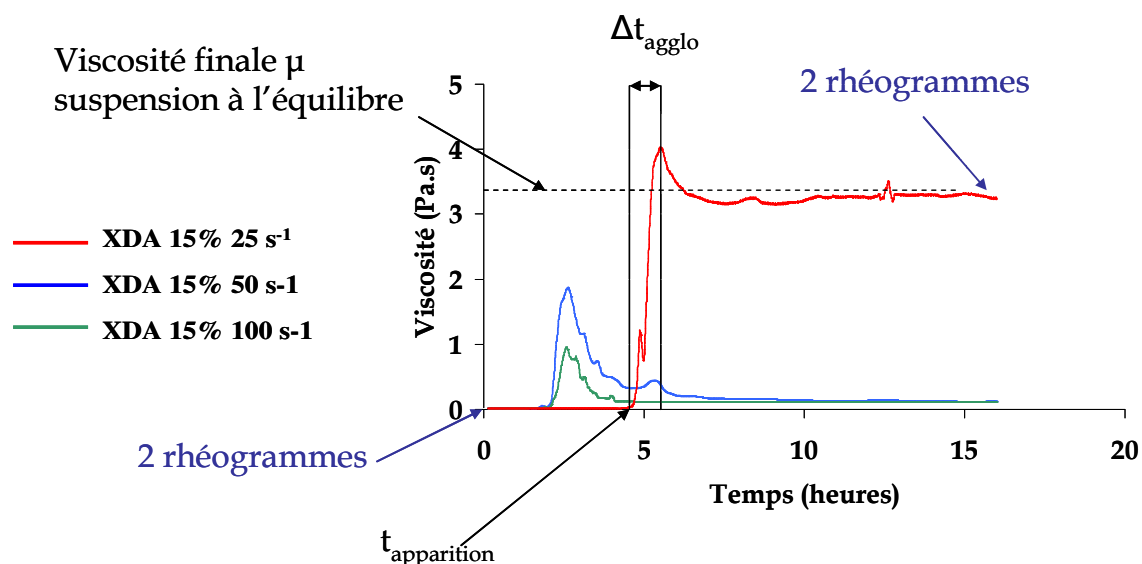


Figure II. 8: Evolution de la viscosité : exemple de l'émulsion XDA contenant 15% d'eau

L'évolution de la viscosité permet d'avoir une information sur le début du temps d'agglomération appelé temps d'apparition t_a et sur le temps d'agglomération lui-même, appelé Δt_{agglo} . Ces temps seront comparés à ceux obtenus par les mesures de RMN. Pour les différentes suspensions, les paramètres étudiés sont le cisaillement, la fraction volumique en eau dans l'émulsion et la température de travail.

II.2.2 Relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire

L'utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire appliquée à la caractérisation des hydrates a donné lieu à de nombreux travaux dans le domaine des déterminations de structure par spectroscopie, mais la relaxation a été très peu utilisée [Gao, 2005]. C'est pourquoi un travail spécifique de mise œuvre de cette technique est nécessaire. La RMN pulsée et l'étude des temps de relaxation nucléaires vont permettre de déterminer la fraction solide de glace et d'hydrate qui apparaît au cours du temps. Toutes ces informations sont tirées de deux mesures que l'on va décrire dans le paragraphe suivant :

- La mesure de la FID (Free Induction Decay)
- La mesure du temps de relaxation spin-spin T_2 (CPMG Carr-Purcell et Meiboom-Gill-Échos de spin)

Un des avantages de cette technique est qu'elle est non destructive et capable de quantifier des concentrations mêmes élevées.

II.2.2.1 Notions de relaxométrie RMN [Canet, 2002], [Flauder, 2006]

Le principe de la RMN pulsée repose sur l'application de champs radiofréquence, noté B_1 par la suite, sur les spins nucléaires des atomes pour les manipuler. Considérons une population de spins à l'équilibre thermodynamique dans un champ magnétique B_0 . Un champ magnétique tournant B_1 accordé à la fréquence de Larmor des protons dans le champ B_0 est appliqué. Quand un champ B_1 est appliqué, les spins entrent en précession autour de B_{eff} . Tout se passe comme s'il n'y avait qu'un champ B_{eff} dans le repère de Larmor.

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_1 + \vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (\text{II. 4})$$

avec γ le rapport gyromagnétique et ω la fréquence de Larmor. La fréquence de Larmor est la fréquence de rotation des moments des spins soumis à un champ magnétique B_0 .

Les spins sont manipulés en appliquant un champ radiofréquence appelé aussi pulse pendant Δt :

$$\Delta t = \frac{\alpha}{2\pi B_1} \quad (\text{II. 5})$$

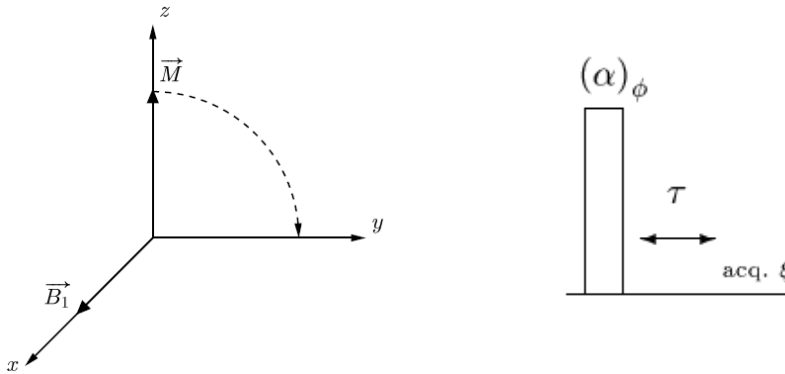


Figure II. 9 : Basculement de l'aimantation après une impulsion RF autour de x, d'angle $\pi/2$: $(\pi/2)_x$ et exemple de séquence de pulse

Les séquences de pulse sont notées sur un axe temporel. Pour un pulse d'angle α sur la phase Φ suivi d'un temps d'attente τ et d'une acquisition sur la phase ξ , la séquence est schématisée et notée comme sur la Figure II. 9.

A l'équilibre, l'amplitude de l'aimantation M_0 d'un signal RMN, qui est la projection du vecteur $\vec{M}$ sur l'axe z, est alignée avec le champ magnétique B_0 suivant l'axe z et est proportionnelle au nombre d'éléments détectés par la sonde d'après la loi de Curie (pour un spin $I=1/2$):

$$M_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{4k_B T} \quad (\text{II. 6})$$

Le nombre de protons est mesuré par la sonde hydrogène (ou bien le nombre de fluor par la sonde fluor dans le cas des mesures concernant les hydrates de Fréon).

Les processus de relaxation interviennent en faisant revenir la particule à son état énergétique initial par déperdition de l'énergie acquise. La relaxation a lieu par échange d'énergie entre la particule et son environnement selon deux processus : la relaxation longitudinale (ou spin-réseau) et la relaxation transverse (spin-spin).

➤ *La relaxation longitudinale*

La relaxation longitudinale rétablit la magnétisation selon z (à l'état l'équilibre $M_z=M_0$). Selon l'équation phénoménologique de Bloch, elle s'effectue de façon exponentielle avec une constante de temps T_1 :

$$M_z = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)] \quad (\text{II. 7})$$

T_1 est le temps de relaxation spin-réseau ou temps de relaxation longitudinal. Ce temps est caractéristique du noyau dans un environnement donné. Il provient de l'agitation thermique des molécules ou des noyaux environnants, qui produisent des champs magnétiques fluctuants dont certains ont une fréquence identique à celles des particules excitées. Le processus de relaxation longitudinal dépend donc de l'amplitude des champs locaux induits par les molécules environnantes et du degré de fluctuation du système.

➤ *La relaxation transverse*

La relaxation transverse tend à assurer le retour de la particule à l'état fondamental en provoquant la décroissance de la magnétisation M_y dans le plan (x,y). Les effets qui tendent à diminuer la magnétisation dans le plan (x,y) sont la relaxation spin-spin et l'inhomogénéité de champ. La relaxation spin-spin est décrite selon Bloch par :

$$M_y = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (\text{II. 8})$$

Elle s'effectue selon une constante de temps T_2 , appelée temps de relaxation transverse. La relaxation spin-spin est due à la présence au sein de la molécule de nombreux autres noyaux, tous en précession à leur propre fréquence de Larmor. Ceux-ci peuvent donner des champs magnétiques additionnels variant rapidement et périodiquement, pouvant interagir avec la molécule considérée. Il en résulte une perte de cohérence de phase entre les particules ayant subi la résonance, cette perte de cohérence induisant une décroissance de M_y .

II.2.2.2 Méthodes de mesures : description des séquences de pulse

➤ *La mesure de Free Induction Decay FID*

Une impulsion $\pi/2$ sur les spins bascule l'aimantation dans le plan de mesure (x,y). Cette mesure apporte une information sur toutes les espèces (liquide et solide) présentes dans l'échantillon. Elle est la séquence de mesure la plus simple en relaxométrie RMN. Cette mesure qui permet l'observation de la disparition du signal dans le plan de mesure (x,y)

juste après une impulsion $\pi/2$ est plus connue sous le nom de séquence Free Induction Decay ou FID .

La séquence de pulse d'une mesure de FID consiste donc en l'application d'une impulsion et une acquisition sur l'axe Oy schématisé sur la Figure II. 10.

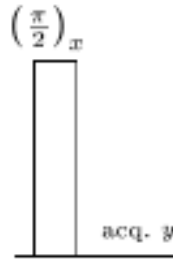


Figure II. 10 : Séquence Free Induction Decay FID

Après cette séquence de mesure, le retour à l'équilibre de l'aimantation globale est réalisé pendant un temps T_2^* dans le plan (x,y) et T_1 suivant l'axe z. Le temps caractéristique T_2^* est le temps de relaxation mesuré par l'appareil. Il rend compte de la disparition de l'aimantation transverse ou du temps de relaxation caractéristique de l'échantillon dans le plan de mesure (x,y). Ce temps T_2^* est établi par la relation :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^+} \quad (\text{II. 9})$$

T_2 est le temps de couplage spin-spin qui permet le retour à l'équilibre des spins appelé temps de relaxation. Il donne une information physique sur le système étudié.

T_2^+ est le temps caractéristique de la disparition de l'aimantation transverse due aux autres effets que le couplage spin-spin notamment les effets d'inhomogénéité de champ B_0 . Ce temps T_2^+ est intrinsèque à l'appareil. Pour notre appareillage, ce temps T_2^+ est de quelques millisecondes.

Plusieurs cas sont envisagés :

- Pour un *solide*, le temps de relaxation T_2 est de quelques microsecondes et est donc très inférieur à T_2^+ . Donc, dans ce cas et d'après la relation (II. 9), le T_2^* mesuré est celui du solide :

$$\frac{1}{T_2^*} \approx \frac{1}{T_2} \text{ donc } T_2^*(\text{solide}) = T_2(\text{solide})$$

- Pour un *liquide*, le temps de relaxation T_2 est de quelques secondes et est donc très supérieur à T_2^+ . Donc, dans ce cas et d'après la relation (II. 9), le T_2^* mesuré est le T_2^+ :

$$\frac{1}{T_2^*} \approx \frac{1}{T_2^+} \text{ donc } T_2^*(\text{liquide}) = T_2^+(\text{appareil})$$

- Pour un *mélange solide/liquide*, la loi de Curie reste applicable. Le signal RMN obtenu est constitué de deux comportements car le système est constitué de deux entités protonées dont l'environnement est différent (solide et liquide). Cette technique permet ainsi de détecter les quantités de solides et liquides au sein d'un même échantillon.

Si le signal RMN est étalonné sur un échantillon dont la quantité de protons (pour la sonde hydrogène) est connue, il est donc possible de déterminer la quantité de protons présents dans n'importe quel échantillon.

Prenons l'exemple d'un échantillon de particules de Latex bien calibrées : 200 nm de diamètre ce qui évite la sédimentation des particules dans le tube RMN et rend l'échantillon homogène. Les particules de Latex de polystyrène sont en suspension dans de l'eau distillée à différentes concentrations. Le signal FID de ces échantillons est représenté sur la Figure II. 11.

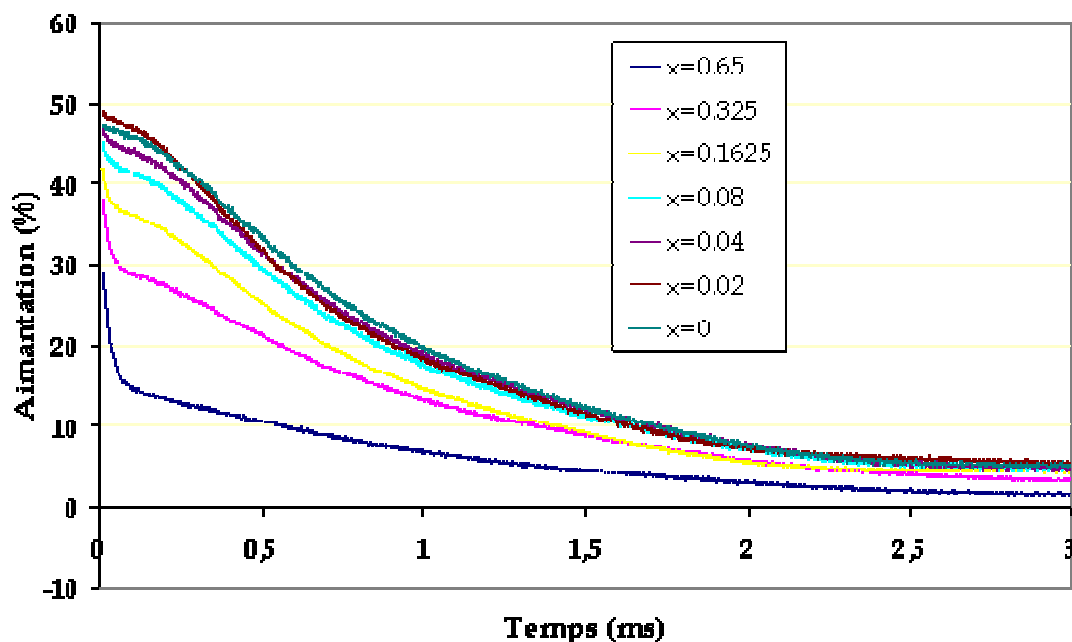


Figure II. 11 : Signal FID de suspensions de particules de latex de différentes fractions massiques dans de l'eau

Les deux comportements différents des hydrogènes solides du latex (temps courts) et des hydrogènes liquides de l'eau (temps longs) sont représentés sur ce signal. Dans ce système, le temps de relaxation T_2 des particules de Latex est très court (quelques μs) par rapport à celui de l'eau (de l'ordre de 2500 ms). Ce résultat est confirmé par la Figure II. 16. C'est pourquoi on retrouve bien les deux comportements et ainsi les deux environnements de protons sur la Figure II. 11. Pour la partie représentant le liquide, la largeur à mi-hauteur du signal correspond aux inhomogénéités de champ intrinsèques à l'appareil. De plus, les valeurs relatives des amplitudes sont proportionnelles aux concentrations relatives en protons de chacune des espèces ce qui va permettre de doser le nombre de protons (ou de Fluor pour les hydrates de Fréon) présents dans les échantillons.

➤ Mesure d'écho solide

La bobine servant à la fois d'émetteur et de récepteur, un temps mort empêche dans certains cas l'acquisition de signaux immédiatement après l'envoi du pulse $\pi/2$ et donc les temps de relaxation trop courts ne sont pas mesurables. De ce fait, on peut se demander si l'aimantation à l'origine est l'extrapolation à temps nul de la modélisation de la courbe de FID. La technique d'écho solide, issue de la RMN du solide permet de s'affranchir du temps mort de bobine. La séquence de pulse lui correspondant est décrite sur la Figure II. 12. Elle permet de retrouver l'évolution de l'aimantation au cours du temps mort de bobine à l'aide d'un écho.

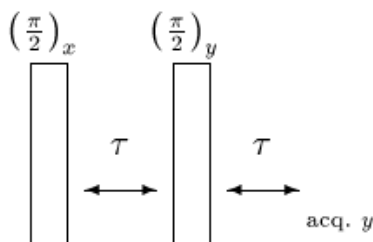


Figure II. 12 : Séquence d'écho solide

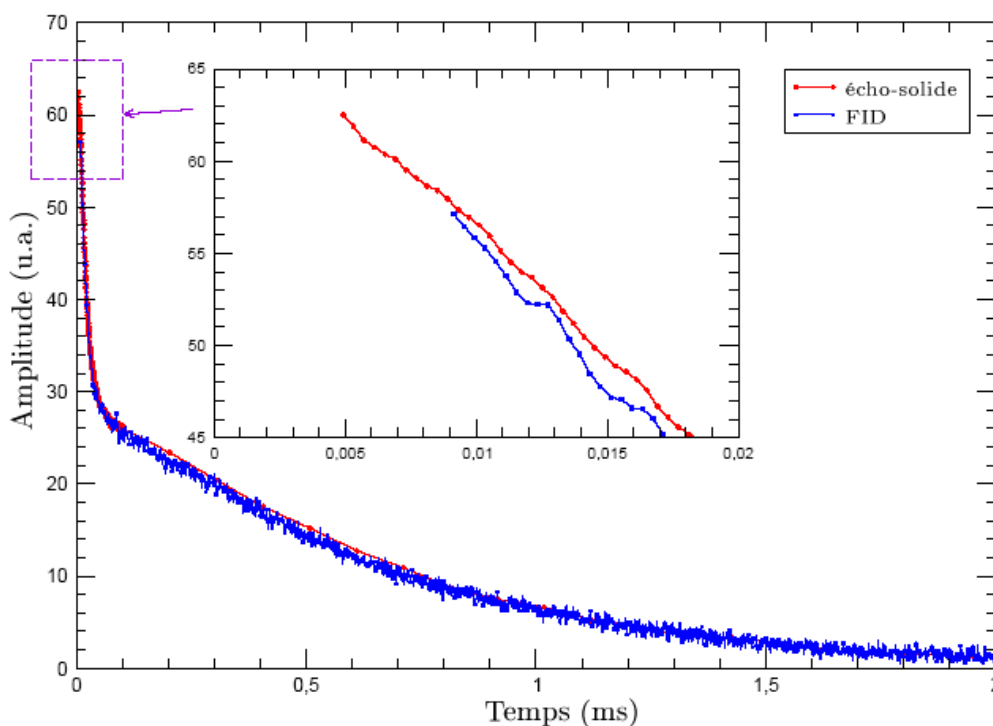


Figure II. 13 : Écho solide d'une suspension de particules de Latex dans de l'eau

La séquence de la Figure II. 12 (Écho solide) a été comparée à celle de la figure II.10 (FID) afin de comparer les deux amplitudes totales des signaux sur la Figure II. 13. On voit bien que la mesure d'écho solide commence à des temps plus courts (0.005 ms) que celle de la FID (0,01 ms). Cette séquence est donc plus précise pour calculer l'amplitude totale correspondant au nombre de protons total dans l'échantillon (eau+Latex) car elle diminue le temps mort de bobine.

Ces séquences (FID et écho solide) ne permettent pas la mesure des temps de relaxation T_2 du liquide qui sont beaucoup plus grands (de l'ordre de la seconde) mais permet de mesurer les temps de relaxation de solide qui sont eux inférieurs aux temps de relaxation T_2^+ . Une autre séquence de mesure donne accès aux temps de relaxation de liquide : la CPMG.

➤ *La mesure du temps de relaxation T_2 des liquides par la méthode de Carr-Purcell et Meiboom-Gill CPMG*

Cette mesure apporte des renseignements sur les espèces liquides présentes dans l'échantillon. Une population de spins dans un champ inhomogène après une impulsion voit sa distribution des fréquences de Larmor s'élargir. Ainsi, l'inhomogénéité de fréquence provoque un retard pour certains spins et une avance pour d'autres. Au bout d'un certain temps, la dispersion provoque une annulation statistique de l'aimantation transversale (mesure de FID).

Si on laisse évoluer les spins pendant un temps τ après cette impulsion de $\pi/2$ puis qu'on leur applique une impulsion π par rapport à la même phase, alors il y aura un retournement symétrique des spins qui évolueront en sens inverse si on mesure pendant un temps τ . Donc les spins reviendront donc dans leur configuration initiale, ce qui provoquera un écho de spin (Figure II. 14).

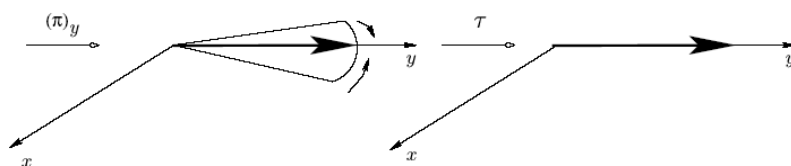


Figure II. 14 : Écho de spin

Cette technique de refocalisation permet donc de s'affranchir des effets liés aux inhomogénéités de champ.

La séquence de pulse correspondant à ce type de mesure est appelée CPMG et est décrite sur la Figure II. 15 :

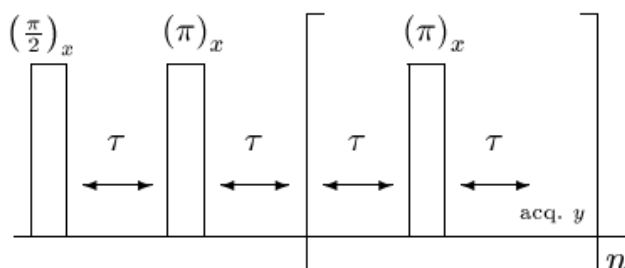


Figure II. 15 : Séquence CPMG

L'application successive d'impulsions π séparés d'un temps 2τ permettra donc de décrire la courbe complète $M(t)$ en fonction du temps pour les solides et les liquides en s'affranchissant des inhomogénéités de champ. Les effets de la diffusion sont corrigés en utilisant des temps inter-échos suffisamment faibles et en les enchaînant afin de corriger continuellement les effets diffusifs.

Sur la Figure II. 16 est présenté un exemple de séquence CPMG réalisé sur un échantillon de latex à différentes fractions massiques dans de l'eau.

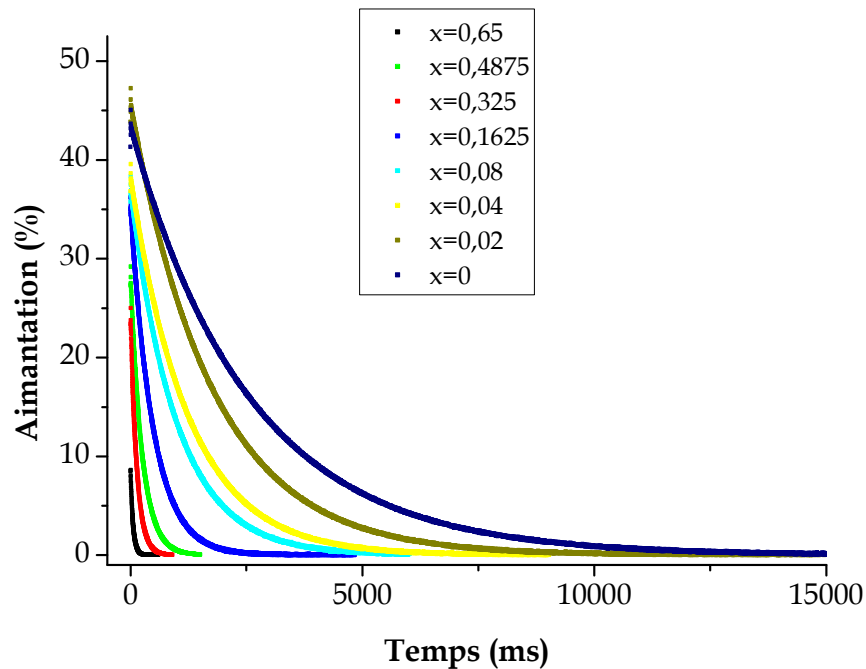


Figure II. 16 : Signal CPMG de suspensions de particules de latex dans de l'eau à différentes concentrations en masse

On peut remarquer que les protons « solides » ne sont pas « vus » par cette séquence car la valeur de τ (de l'ordre de 0,1 ms) est plus grande que la valeur du T_2 solide (quelques μs). En revanche, les courbes de CPMG présentent bien des décroissances exponentielles et l'application de la relation II.9 permet d'extraire les paramètres pertinents qui sont M_0 , lié au nombre de protons dans l'état liquide ainsi que leur temps de relaxation physique T_2 .

Ainsi les deux méthodes couplées (Echo solide et CPMG), permettent d'accéder aux nombres de protons totaux et liquides et donc de connaître les concentrations en solide dans les échantillons ce qui nous permettra de remonter aux concentrations en hydrates présents dans les échantillons.

➤ La relaxation à l'interface liquide solide

La présence d'interfaces solide / liquide au sein d'un liquide peut modifier le temps de relaxation d'un liquide. Les causes de ce phénomène peuvent être diverses :

- couches adsorbées solvatées
- présence d'espèces paramagnétiques à la surface des particules
- présence de charge de surface

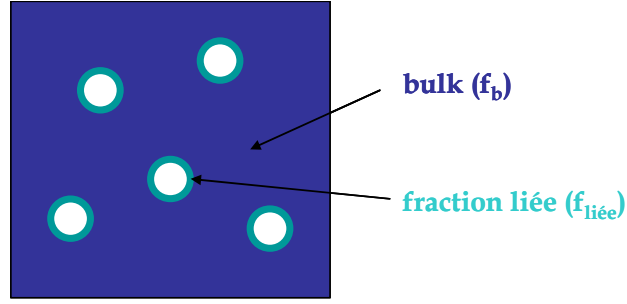


Figure II. 17 : Schéma de particules solides

$f_{liée}$ est la fraction volumique de solvant "lié" à la gouttes d'eau et f_b est la fraction volumique en solvant dans le système.

Les molécules de solvant qui portent les spins peuvent être considérées comme des molécules « adsorbées » et, du point de vue de la RMN, deux cas limites peuvent se présenter en fonction des temps de résidence de la molécule à proximité de la surface comparée au temps de relaxation de la molécule dans le volume.

- a) Soit le temps de résidence est « long » par rapport au temps de relaxation T_2 et la RMN « verra » les molécules adsorbées :

$$M(t) = f_{liée} e^{-t/T_2^{liée}} + f_b e^{-t/T_2^b} \quad (\text{II. 10})$$

Dans ce cas, les valeurs de $f_{liée}$, $T_2^{liée}$, f_b et T_2^b peuvent être déterminées.

- b) Soit le temps de résidence est « court » par rapport à T_2 et la RMN « verra » une moyenne des temps de relaxation pondérés par la fraction relative de chacune des espèces [Zimmerman, 1957]. C'est le cas le plus général.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{f_b}{T_2^b} + \frac{f_{liée}}{T_2^{liée}} \quad (\text{II. 11})$$

La fraction liée $f_{liée}$ apporte une information sur la quantité de surface en contact avec une autre solution qui est une information recherchée lors de l'agglomération de particules d'hydrate. Ainsi, on considère l'épaisseur z d'une couche de liquide de masse volumique ρ_l entourant des particules de concentration c , l'expression II.12 devient :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^b} + S_0 z \rho_w \left(\frac{1}{T_2^{liée}} - \frac{1}{T_2^b} \right) c \quad (\text{II. 12})$$

avec S_0 la surface spécifique (Aire/unité de masse)

z l'épaisseur de la couche liée, ρ_w la densité de l'eau liquide et $c = m_{sol}/m_{liq}$

Cette équation prévoit la dépendance linéaire du temps de relaxation de la suspension de particules avec leur concentration c ; l'ordonnée à l'origine est simplement l'inverse du temps de relaxation du solvant (bulk).

Ainsi les valeurs des temps de relaxation mesurés dans un échantillon contenant des particules solides et un liquide permettent de voir si l'échange entre les protons de la surface des particules et du liquide est rapide. Si tel est le cas, on aura une information sur la surface spécifique de l'interface solide/liquide et ainsi sur la taille des agrégats de particules d'hydrates.

➤ *Application de cette méthodologie à des suspensions de Latex : validation de la méthode*

Une étude approfondie sur des particules de Latex dans l'eau a permis de prendre en main la technique de la RMN et d'optimiser les paramètres de mesure expérimentaux. Les mesures de T_2 CPMG et d'écho solide donnent accès à des courbes de calibration. Il s'agit de :

- $1/T_2$ en fonction de c ($= m_{liq}/m_{sol}$) (cf équation (II. 12))
- l'amplitude du signal $((M_{tot}-M_{liq})/M_{tot})$ en fonction de la concentration en particules (loi de Curie (II. 6))

Pour avoir une bonne mesure RMN (écho solide ou T_2 CPMG), plusieurs paramètres ont été ajustés: le recycle delay (temps entre chaque scan), le nombre de scans, le gain, τ le temps inter-écho, le temps de la mesure. L'optimisation de ces paramètres permet d'avoir un signal "propre" et bien calibré. Le choix de la valeur de τ est important car pris trop petit, l'échantillon peut chauffer et s'il est trop grand, on peut voir un effet de diffusion des spins. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de dilution assez étendue : les fractions massiques x ($= m_{latex}/(m_{latex} + m_{eau})$) sont prises entre 0.1 et 0.65 à 25°C. Les valeurs des paramètres de mesure choisis sont récapitulées dans le Tableau II. 1.

	Écho solide	T_2 cpmg
Température	25°C	25°C
Recycle Delay	25 s	25 s
Nombre de scans	16	16
Gain	58	58
Temps inter-écho	0.1 ms	de 0,4 à 0,8 ms
Temps de la mesure	10 ms	de 50 à 3000 ms

Tableau II. 1 : Paramètres choisis pour les mesures RMN

Ces deux mesures vont permettre de tracer les deux courbes de calibration: $1/T_2=f(c)$ et $M_{sol}/M_{tot}=f(x)$

Les mesures de T_2 cpmg sont répétées 10 fois (variation de la valeur de τ de 0.4 à 0.8 ms) et sont moyennées. x correspond à la fraction massique de l'échantillon en Latex. D'après l'équation (II.19), $1/T_2 = f(c)$ doit être linéaire. L'ordonnée à l'origine de cette droite correspond à l'inverse du temps de relaxation du bulk (ici l'eau liquide) et sa pente renseigne sur la surface de solide S_0 , l'épaisseur de la couche "d'eau liée" z et le temps de relaxation de la couche d'eau qui s'échange avec la surface des particules de Latex. Le graphe de la Figure II. 18 a été réalisé à partir des courbes T_2 cpmg de la Figure II. 16.

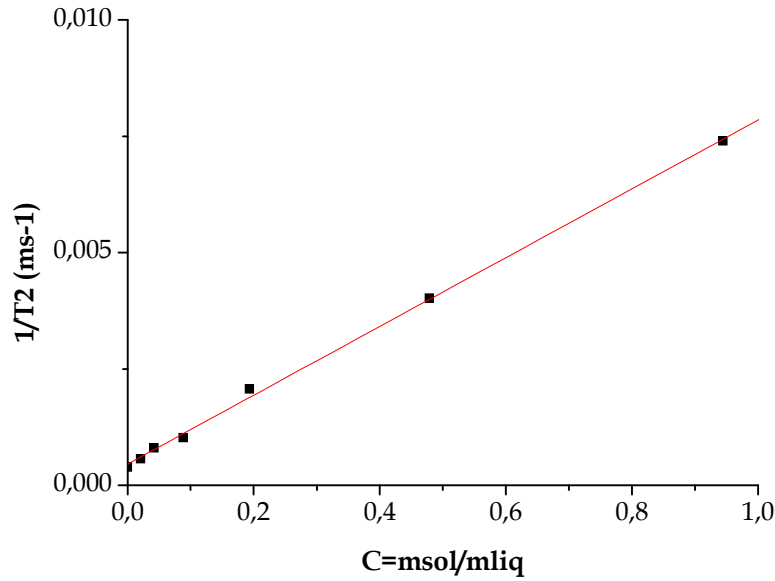


Figure II. 18 : $1/T_2=f(c)$ pour les suspensions de particules de Latex dans l'eau

D'après la Figure II. 18, la courbe de calibration est bien linéaire. Avec la relation (II. 12), l'ordonnée à l'origine de cette courbe permet de mesurer le temps de relaxation spin-spin du solvant (ici l'eau) et la pente permet d'avoir la valeur du produit $S_0 \rho_w \left(\frac{1}{T_2^{liée}} - \frac{1}{T_2^b} \right)$.

Le temps de relaxation de l'eau à 25°C est donc de 2185 ms (de l'ordre de 2500 ms en théorie). De plus, à condition de connaître la taille (S_0) et la monodispersité du Latex (malheureusement ici les particules de latex sont polydisperses), la pente conduit au temps de relaxation de la couche de protons qui s'échange avec la surface des particules de Latex. A l'inverse, la connaissance des différents temps de relaxation permet d'accéder à la valeur de la surface S_0 .

Ceci vérifie bien la validité de cette technique de mesures qui va pouvoir être utilisée par la suite avec le système hydrate et ainsi obtenir une information sur la taille des agrégats d'hydrate.

Les mesures de FID (confirmée par la CPMG) permettent également d'avoir une information quantitative de la concentration en solide dans une suspension. Comme le temps de relaxation d'un solide (ici les particules de Latex) est inférieur à celui d'un liquide (ici l'eau) (figure II.18), une quantification de la phase solide et de la phase liquide est possible à partir de la FID.

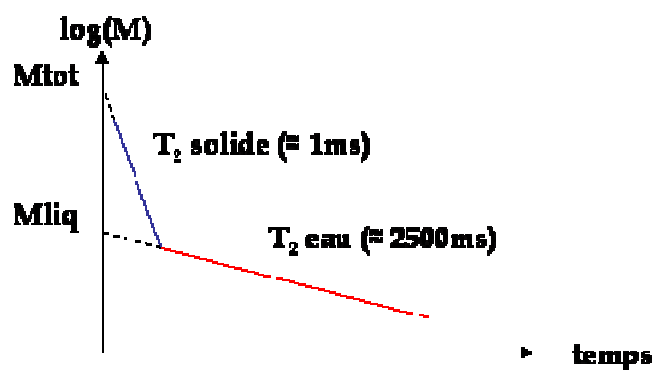


Figure II. 19 : Mesure Écho Solide+FID: Variation du temps de relaxation spin-spin en fonction de l'état des espèces

De plus, à gain égal, si les mesures de FID et de CPMG sont réalisées successivement, les valeurs des amplitudes liquides sont les mêmes.

L'extrapolation de l'amplitude liquide pour la mesure de FID suffit à déterminer la quantité d'entités liquides présentes dans l'échantillon. Pour s'en persuader, un exemple illustre cette propriété sur la Figure II. 20 avec un échantillon d'hydrate de Fréon en suspension dans du xylène.

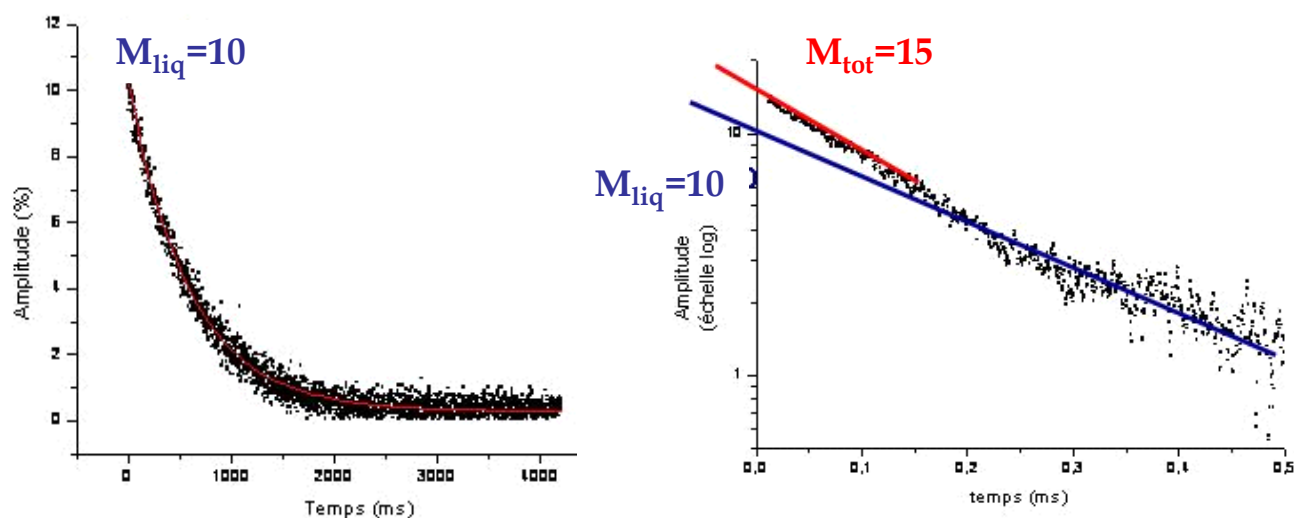


Figure II. 20 : Mesure CPMG (à gauche) et FID (à droite) successives sur le même échantillon de particules d'hydrate de Fréon

Ainsi, à partir d'une mesure de FID, avec une extrapolation du second signal pour déduire l'amplitude liquide, la courbe $(M_{\text{tot}} - M_{\text{liq}}) / M_{\text{tot}}$ en fonction de la concentration en particules peut être tracée.

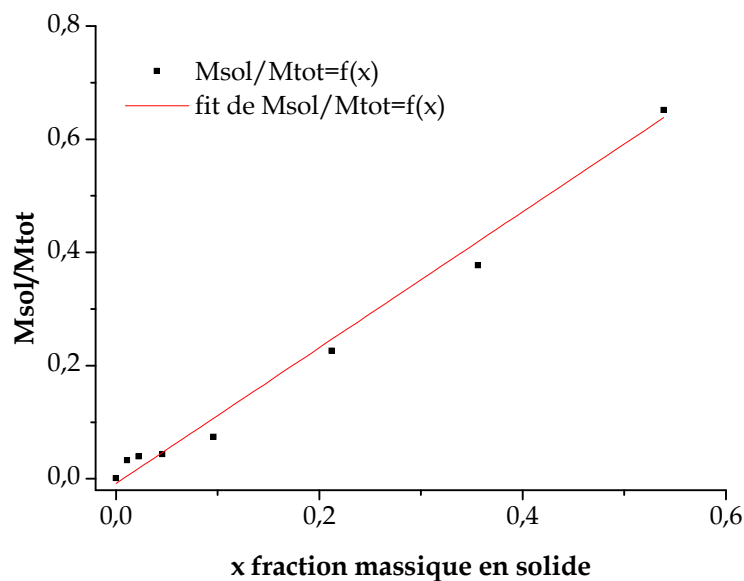


Figure II. 21 : $M_{sol}/M_{tot}=f(x)$ pour les suspensions de particules de Latex dans l'eau

La courbe de la Figure II. 21, obtenue à partir de la Figure II. 11, montre que les amplitudes mesurées lors des différentes séquences de FID sont bien proportionnelles à la fraction massique ce qui confirme que la RMN est une bonne méthode pour évaluer la quantité de solide dans un échantillon et donc, pour notre étude, la quantité de glace et d'hydrates formés.

II.2.2.3 Appareillage



Figure II. 22 : Montage de Résonance Magnétique Nucléaire

L'appareil de RMN utilisé est le *minispec mq-series 2001* de Brüker (Figure II. 22). Il est composé d'une unité magnétique et d'une unité de contrôle électronique (reliée à l'ordinateur). Le champ utilisé est de 0,47 Tesla ce qui correspond à une fréquence de Larmor de 19,65 MHz pour la sonde proton (aimant permanent).

Les sondes interchangeables utilisées pour cette étude sont :

- une sonde hydrogène
- une sonde hydrogène température
- une sonde fluor température

Les sondes températures sont pilotées par le BVT 3000. Leur gamme d'utilisation est de -100°C à 200°C. La température est régulée à l'aide d'une bonbonne d'azote liquide, d'azote gazeux et un PID qui se règle automatiquement.

II.2.2.4 Exploitation des mesures

Les mesures RMN vont permettre d'obtenir des données cinétiques sur la cristallisation des suspensions et des données quantitatives sur la conversion d'eau en glace ou hydrate.

Dans chaque cas, les mesures sont réalisées de la même façon. Une quantité d'environ 1 mL d'émulsion est préparée et introduite dans le tube RMN. Le tube est mis dans l'appareil à la température de cristallisation souhaitée : -7°C pour les suspensions de glace et -5°C pour les suspensions d'hydrate. Ces températures ont été établies grâce aux mesures rhéologiques réalisées sur les mêmes suspensions (cf II.2.1 Mesures rhéologiques). Le temps pour que l'échantillon atteigne la température de travail est d'environ 1 min. Puis la suspension est mise sous cisaillement et les séquences de mesure débutent.

Grâce aux mesures de FID, le temps d'induction de cristallisation t_i , le temps de cristallisation Δt_{crist} et la conversion d'eau en cristaux peuvent être déterminés. Un exemple de signaux de FID est représenté Figure II. 23. Il s'agit d'une émulsion eau dans xylène/dodécane concentrée à 15% en masse d'eau

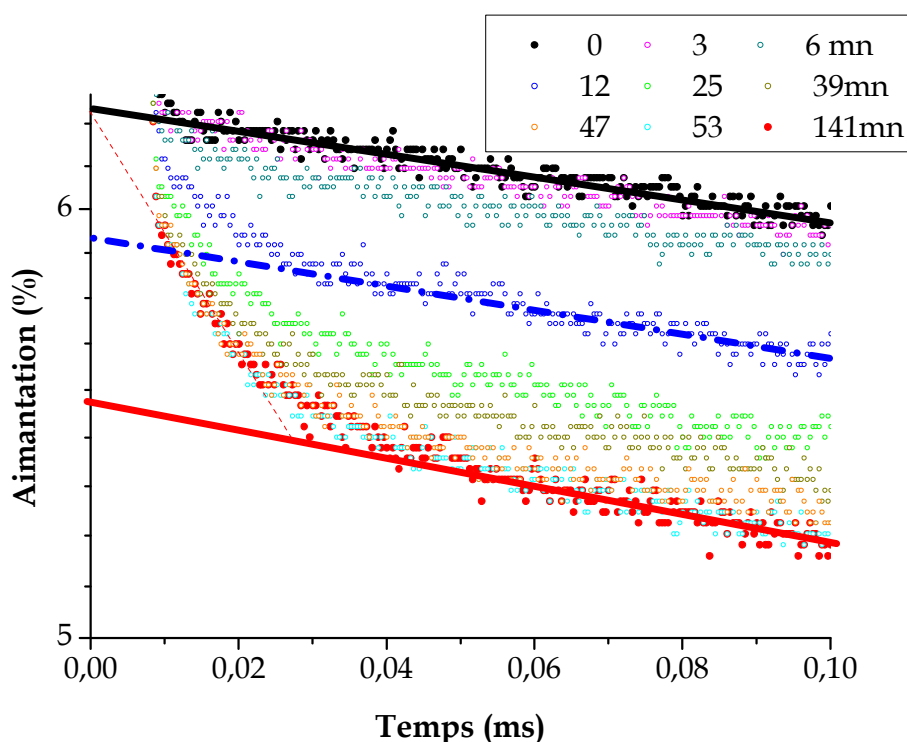


Figure II. 23 : Signaux FID d'une émulsion eau dans xylène/dodécane concentrée à 15% en masse d'eau et cisailée à 25s⁻¹

A $t=0$ min, l'échantillon vient juste d'être introduit dans l'appareil réglé en température. On considère que le temps d'une mesure suffit pour que l'échantillon atteigne la température de consigne car son volume est de 1 mL.

Pour les suspensions de glace, le signal étant bien résolu seules 4 accumulations sont nécessaires pour avoir un signal FID, ce qui prend 3 min. En revanche, pour les suspensions d'hydrate, 32 scans sont nécessaires ce qui ne donne qu'un spectre toutes les 7 min. Ces temps sont à prendre en compte dans la détermination des temps d'induction et de cristallisation. Ainsi, grâce à ces mesures de FID consécutives, les temps d'induction t_i et de cristallisation Δt_{crist} peuvent être déterminés. t_i est déterminé quand la première amplitude solide apparaît et Δt_{crist} quand l'amplitude solide reste constante c'est-à-dire quand toute l'eau est transformée en glace. Ici $t_i = 3$ min et $\Delta t_{\text{crist}} = 50$ min. De plus, on définit un temps $\frac{1}{2}$ c'est-à-dire le temps au bout duquel la moitié de la quantité de H de l'eau présente dans l'échantillon est devenu solide.

L'extrapolation du signal RMN à $t = 0$ (quand toute l'eau est encore liquide) donne l'amplitude totale des H ou au F dans l'échantillon. Les mesures complémentaires de séquence de T_2 CPMG permettent de vérifier et de valider que l'extrapolation de la FID au temps longs donne bien la valeur de l'amplitude liquide dans l'échantillon.

L'extrapolation des autres signaux (à $t > 0$) donne l'amplitude liquide qu'il reste (par soustraction en fait de l'amplitude solide qui apparaît au fur et à mesure). Ainsi le nombre de H solide pour la glace ou de F solide pour les hydrates est connu au cours du temps et ainsi la fraction solide peut être déterminée au cours du temps. Les signaux de la Figure II. 23 permettent ainsi de tracer la conversion d'eau en cristaux en fonction du temps (Figure II. 24).

Nombre de H solide / Nombre de H total dans l'échantillon

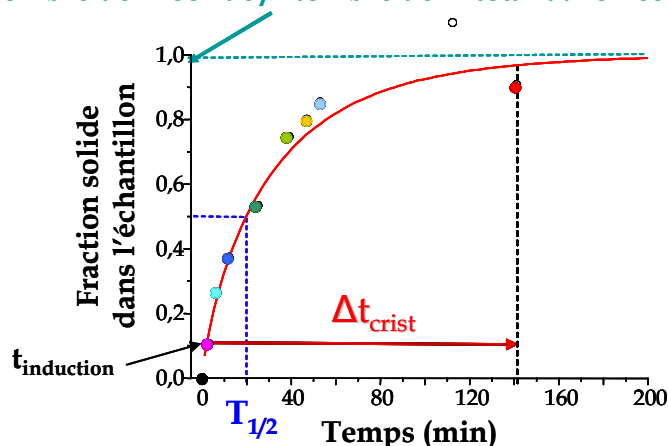


Figure II. 24 : Conversion de l'eau en glace dans l'émulsion eau dans xylène/dodécane concentrée à 15% en masse d'eau et cisailée à 25s^{-1}

Les mesures effectuées avec la sonde Fluor donnent des résultats avec une sensibilité moindre que ceux obtenus avec la sonde hydrogène. En effet, le trichlorofluorométhane de formule chimique CCl_3F ne contient qu'un seul élément fluor qui répond à la sonde alors que l'eau contient deux éléments hydrogène. Seuls les échantillons contenant des fractions volumiques en eau supérieures à 10% donnent des résultats quantifiables. En deçà de cette valeur, la sonde n'est pas assez sensible. Sur la Figure II. 25 est représenté un exemple obtenu

avec la sonde F. Il s'agit d'une suspension d'hydrate XFA avec une fraction massique de 20% en eau et un cisaillement de 500s^{-1} .

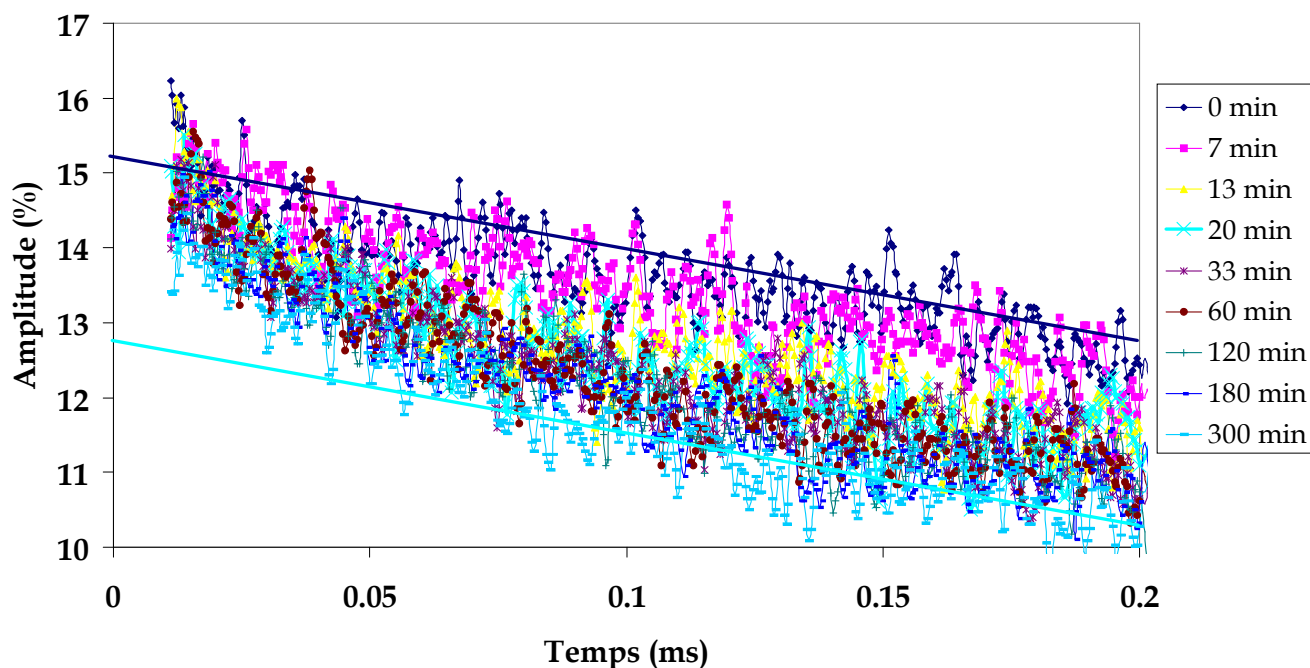


Figure II. 25 : Signaux FID d'une émulsion eau dans xylène/Fréon concentrée à 20% en masse d'eau et cisailée à 500s^{-1}

D'après cette figure, on voit bien que les courbes sont moins bien résolues que celle de la Figure II. 23 obtenue avec la sonde hydrogène. Ces incertitudes sont prises en compte dans la suite du travail grâce aux barres d'erreur mesurées.

Pour les systèmes glace (sonde H) et hydrate (sonde F), les calculs d'erreur sur la fraction solide mesurée dans l'échantillon donnent des résultats différents en fonction de la concentration massique en eau dans les échantillons. Le Tableau II. 2 et Tableau II. 3 récapitulent ces erreurs en fonction de la concentration massique en eau de départ dans les échantillons.

Concentration massique en eau (%)	Erreur (%)
2	0,7
5	0,8
10	0,4
15	0,3

Tableau II. 2 : Calculs d'erreur pour le système glace

Concentration massique en eau (%)	Erreur (%)
10	3
15	2.8
20	2.6
30	2.7

Tableau II. 3 : Calculs d'erreur pour le système hydrate

II.2.3 Microscopie Optique

Le microscope optique permet d'observer des objets dont la taille est comprise entre 1 et 100 μm . Ainsi, les émulsions peuvent être caractérisées en mesurant la taille des gouttes d'eau. Le laboratoire possède un microscope Olympus BH2 équipée d'une caméra numérique Zeiss 5 millions de pixels et combiné à un logiciel de traitement d'images Axiovision. Cette technique est donc un outil de caractérisation d'émulsion et lui seul permet de se rendre compte de l'état de floculation des gouttes dans l'émulsion. C'est une méthode d'analyse directe. Des observations préliminaires ont montré que les modes d'observation en fond clair et diascopie sont bien adaptés aux opérations de seuillage du traitement d'images.

Le microscope est équipé d'une cellule de refroidissement étanche LINKAM THMS 600 et/ou d'un Peltier LINKAM PE 94. Ces deux appareillages permettent de travailler dans une gamme de température allant de -30°C à 120°C . La cristallisation directe des gouttes d'eau en glace pourra ainsi être observée dans des capillaires en verre. En revanche, pour observer des mélanges contenant du Fréon, il faut utiliser une cellule étanche car ce dernier est volatil à 24°C et s'évapore rapidement. Il a donc fallu trouver un système permettant de créer un environnement hermétique et étanche pour les échantillons contenant du Fréon. Une cellule étanche pouvant être positionnée sur le plot d'argent refroidi de la cellule LINKAM a donc été mise au point au cours de cette thèse. Le mélange peut ainsi être injecté et gardé dans un endroit clos.

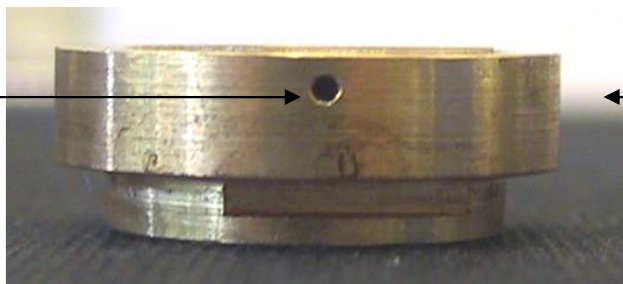
Voici les différents critères imposés à cette cellule représentée sur les Figure II. 26, Figure II. 27 et Figure II. 28:

- dimensions à respecter
- matériau inerte et qui ne se détériore pas avec les produits chimiques : le matériau choisi est le laiton
- ouverture de la cellule facile afin de la nettoyer: pas de vis
- injection de l'échantillon sans avoir à ouvrir la cellule: le joint torique qui est résistant au produit chimique et à la perforation par une aiguille et le trou dans la partie en laiton
- une géométrie permettant de mettre des lames de verre transparent au faisceau lumineux du microscope
- une colle (pour les lamelles de verre) résistante aux produits chimiques et facilement décollable : l'Araldite

L'observation au microscope s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le joint est mis à sa place. Ensuite, grâce à la clé réalisée à cet effet, la cellule étanche est fermée à son maximum. Puis une aiguille de diamètre de 0,8 mm est placée à l'intérieur de celle-ci par l'intermédiaire du trou dans le laiton en perforant le joint. L'ensemble est placé dans la

cellule de refroidissement. La cellule est mise en température. L'intérieur de la cellule est balayé par de l'azote gazeux pour éviter la condensation de l'eau dans l'air ambiant.

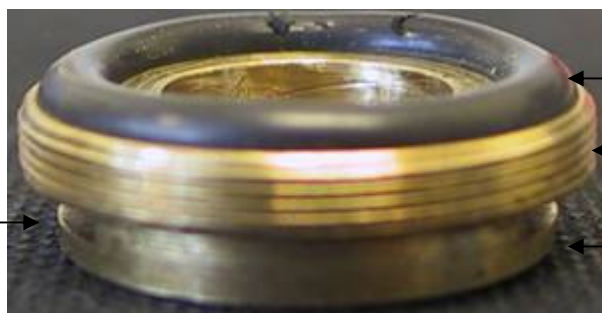
Orifice
permettant le
passage de
l'aiguille



Partie supérieure

Figure II. 26 : Vue d'ensemble

Méplat pour la clé

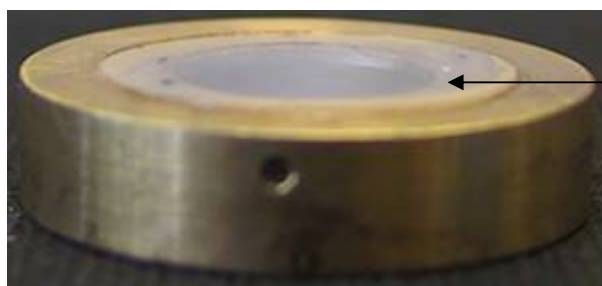


Joint

Pas de vis

Partie inférieure

Figure II. 27 : Partie inférieure



Lamelle de verre

Figure II. 28 : Partie supérieure

II.2.4 Méthodes complémentaires: mesures de calorimétrie différentielle (DSC) et de réfractométrie

II.2.4.1 Mesures de calorimétrie Différentielle à Balayage ou DSC

La calorimétrie différentielle à balayage plus communément appelée DSC est une technique qui permet d'observer et de quantifier les phénomènes thermiques engendrés lors d'une programmation en température. Le flux de chaleur est alors mesuré dans un four entre une cellule contenant l'échantillon et une cellule de référence (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les analyses peuvent être réalisées entre -120°C et 600°C pour des quantités de matière inférieures à 10 mg. L'appareil utilisé est un calorimètre différentiel de TA Instrument: DSC 2920- Modulated DSC.

Cette technique permet, dans notre cas, de qualifier la formation d'hydrate de Fréon et de connaître la température de dissociation de ces hydrates. Pour les hydrates de Fréon, les expériences sont réalisées à froid, à pression atmosphérique et dans des cellules "pression" (Figure II. 29) qui sont bien étanches ce qui évite les pertes d'huile et de Fréon.

Elle permet également d'avoir une idée sur la taille des gouttes et la dispersité de l'émulsion grâce à la taille et à la forme du pic de cristallisation [Clause., 2005].

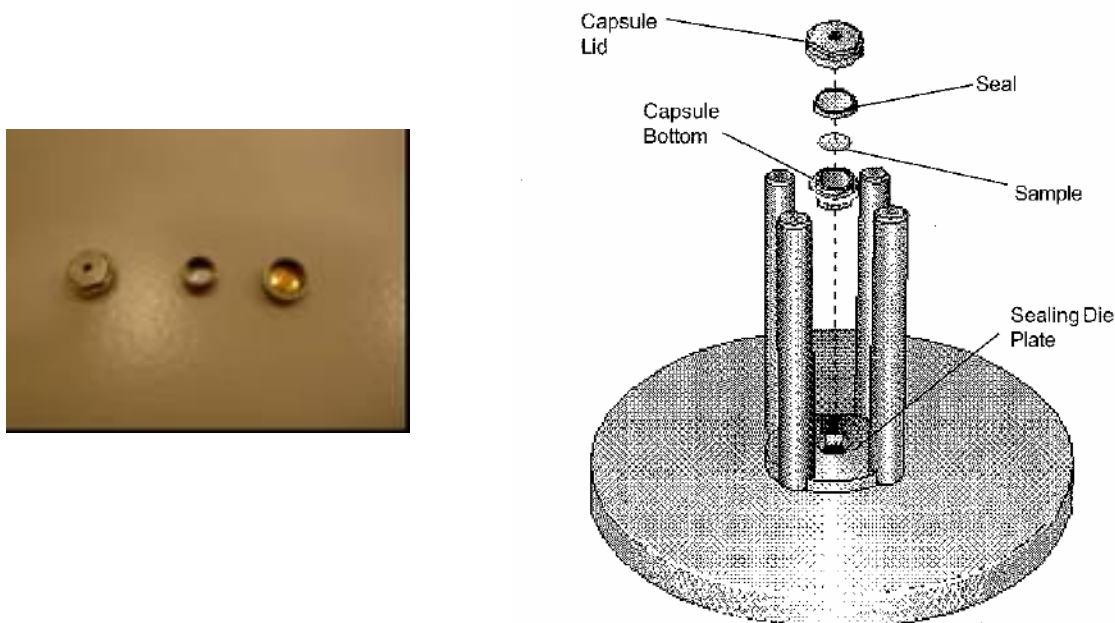


Figure II. 29 : Photographie et schéma des cellules pression

II.2.4.2 Mesures d'indice de réfraction

Le réfractomètre permet la mesure de l'indice de réfraction d'un milieu. Nous allons nous restreindre à la mesure de l'indice de réfraction d'un liquide. Cette détermination d'indice de réfraction peut permettre d'identifier une espèce chimique et de contrôler sa pureté, et de déterminer la composition d'un mélange (fraction volumique) par la relation de Clausius-Mossoti :

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)_{\text{mélange}} = \phi_1 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)_1 + (1 - \phi_1) \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)_2 \quad (\text{II. 13})$$

Le réfractomètre utilisé au laboratoire est le ISOCAL GPR 12-70. Il permet de mesurer l'indice de réfraction du système xylène/Fréon et donc de remonter à la composition en Fréon dans les échantillons par la relation

(II. 13), laquelle n'est pas toujours facile à quantifier à cause de l'évaporation. De plus, de nombreuses études sur la floculation des asphaltenes dans le système toluène (bon solvant

de l'asphaltene comme le xylène)/heptane (mauvais solvant de l'asphaltene comme le Fréon) ont été réalisées grâce à la mesure d'indice de réfraction couplée à la microscopie optique [Bückley, 1999]. Une étude analogue pour l'huile composée du xylène et du Fréon pourra donc être réalisée grâce à la mesure d'indice de réfraction couplée à la microscopie optique.

CHAPITRE 3 :
RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats expérimentaux concernant l'étude de la cristallisation des gouttes d'eau en particules de glace et d'hydrate et de leur agglomération. Ils sont obtenus principalement grâce à deux techniques expérimentales : la rhéologie et la relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire, complétées par la microscopie optique, des mesures d'indice de réfraction ainsi que des mesures de calorimétrie différentielle DSC.

Différents points sont étudiés pour chaque système :

- Le phénomène de cristallisation des gouttes d'eau en particules de glace ou d'hydrate
- La conversion d'eau en cristaux
- Le phénomène d'agglomération des cristaux de glace et d'hydrate
- Les propriétés rhéologiques des suspensions de glace ou d'hydrate

En faisant varier la physico-chimie de l'interface eau / huile dans les émulsions, la nature des particules, la concentration en eau et le cisaillement imposé aux systèmes, tout en tenant compte des résultats évoqués ci-dessus, une meilleure compréhension des phénomènes de cristallisation et d'agglomération sera acquise. Des interprétations concernant ces phénomènes pourront être proposés pour les différents systèmes. Ainsi, grâce à l'étude de ces systèmes modèles, une meilleure prédiction des conditions de bouchage par l'agglomération des particules d'hydrate dans les pipelines pourra être envisagée.

III.1 Cristallisation et agglomération de particules de glace dans une phase hydrocarbure

Dans l'étude des systèmes glace, deux phases continues hydrocarbonées sont étudiées : le xylène et un mélange xylène + dodécane. Le tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion est l'asphaltène issu du brut vénézuélien SINCOR, extrait à l'heptane et nommé asphaltène SINCOR I7. La phase dispersée est de l'eau milliQ. Un schéma du système est présenté sur la Figure III. 1.

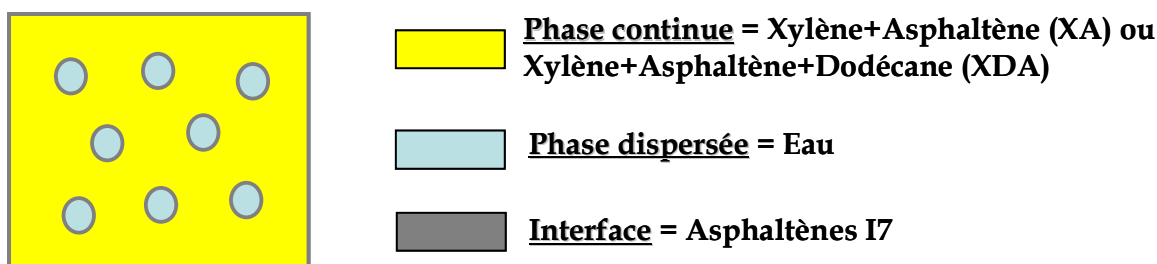


Figure III. 1 : Schéma de l'émulsion modèle pour le système glace

III.1.1 Description des deux systèmes de suspension de glace (XA et XDA)

III.1.1.1 État de floculation des asphaltènes, le tensioactif de l'émulsion

Dans notre cas, deux solvants sont utilisés : le xylène et le dodécane. Le xylène a la capacité de solubiliser les asphaltènes alors que le dodécane, lui, les fait flocculer. Pour l'émulsion, dont la phase continue est le xylène, les asphaltènes sont dissous et stabilisent moins bien les gouttes d'eau en émulsion. Pour le mélange xylène + dodécane, les proportions des deux

solvants sont prises telles que les asphaltènes soient proches de leur état de floculation, c'est à dire dans l'état qui stabilise au mieux l'émulsion. Les asphaltènes sont proches de ce seuil quand la taille des amas d'asphaltènes est de l'ordre de 1 μm , c'est à dire visible par microscopie optique. Ce seuil est donc détecté par cette technique pour nos différents systèmes. Ainsi, les proportions floculants / solvants des asphaltènes sont connues. Les photographies prises par microscopie optique avec différentes proportions dodécane / xylène en présence d'asphaltènes SINCOR I7 sont présentées sur la Figure III. 2:

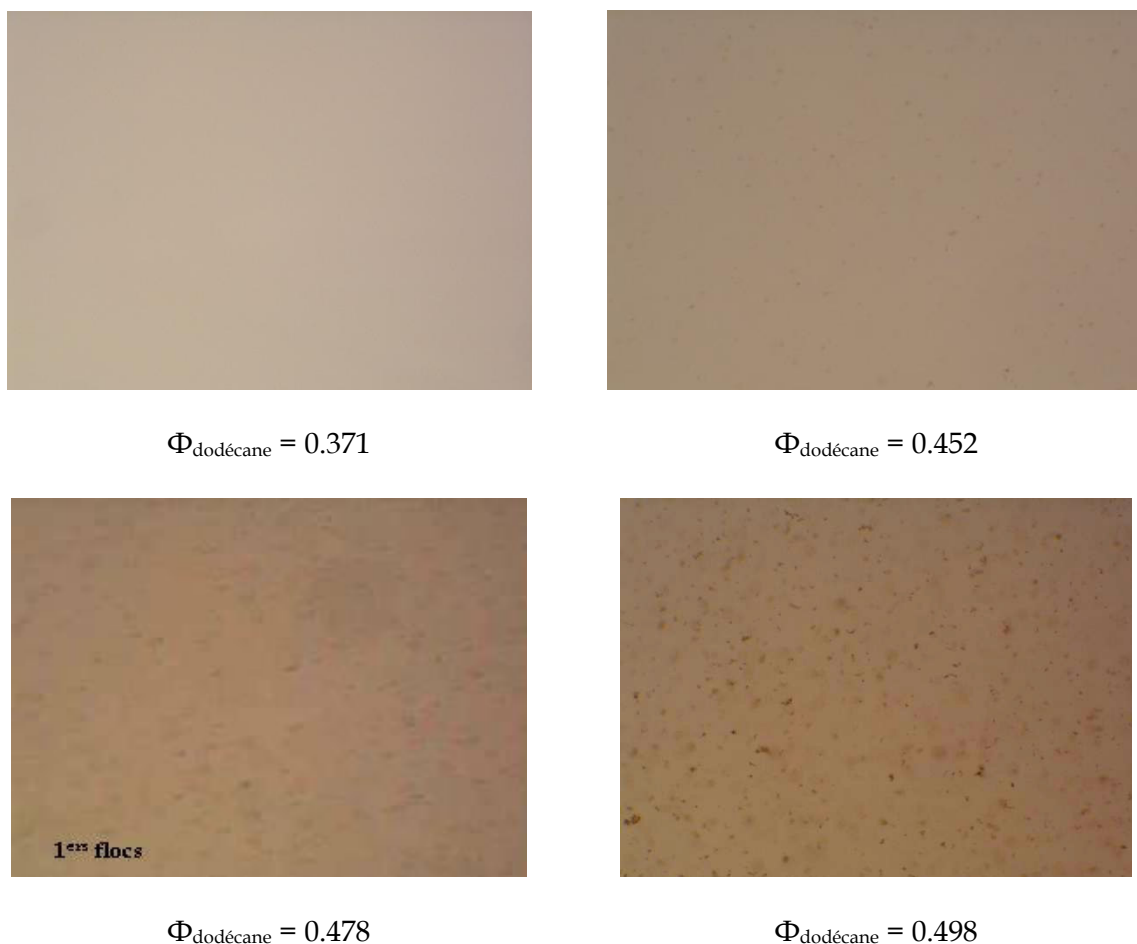


Figure III. 2 : Photographies de microscopie optique des mélanges asphaltènes SINCOR I7 / xylène / dodécane

D'après ces clichés, pour être proche du seuil de floculation, il faut 47% en volume de dodécane dans le mélange dodécane/xylène.

III.1.1.2 Taille des gouttes d'eau en émulsion

Pour pouvoir comparer les deux systèmes glace, il est important de connaître la taille des gouttes de chaque type d'émulsion. Pour cela, une méthode de visualisation directe est utilisée : la microscopie optique. Elle permet de mesurer la taille des gouttes dans une émulsion et ainsi de voir si l'émulsion est monodisperse et si l'endroit où sont effectués les prélèvements a un impact sur la taille des gouttes d'eau. Elle est complétée par la calorimétrie différentielle (DSC) qui permet aussi d'estimer la taille des gouttes et leur dispersion.

Deux types d'émulsions sont étudiés : eau dans xylène (XA) et eau dans xylène/dodécane (XDA). L'asphaltène est ajouté à 0.3% en masse dans la phase huile. La phase eau est concentrée à 30% en masse. Les émulsions sont prélevées, diluées pour améliorer la visualisation des gouttes d'eau puis introduites dans un micro capillaire (Figure III. 3) pour éviter les "écrasements" de gouttes par les lamelles lors de l'observation. Les images sont ensuite acquises et traitées grâce au logiciel AXIOVISION (Figure III. 4).

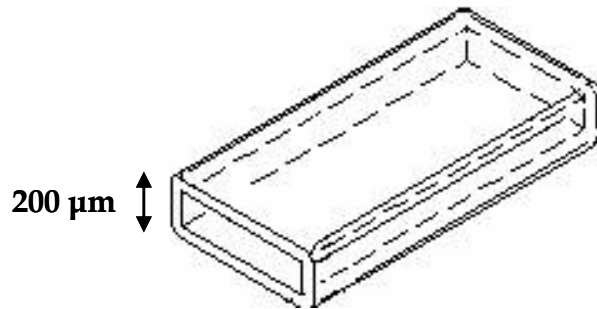


Figure III. 3 : Micro capillaire de 200μm

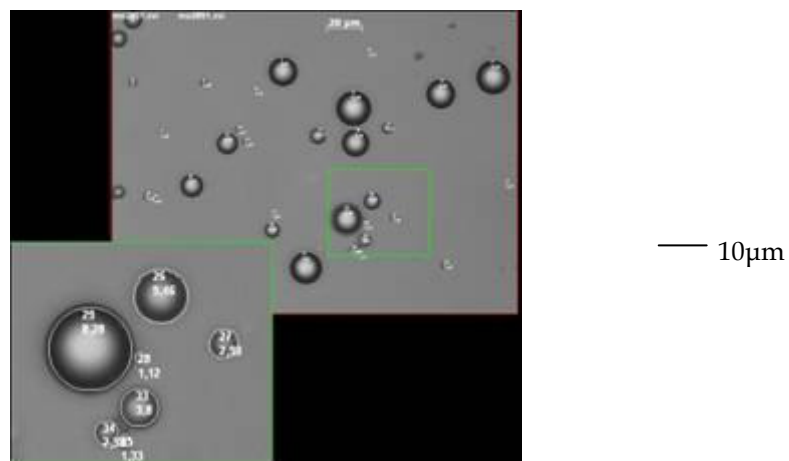


Figure III. 4 : Dégroupeage, comptage, mesure des tailles de gouttes

Le traitement d'image consiste en un seuillage de la photographie, l'élimination des objets au bord de l'image et non sphériques, le dégroupage, les mesures de taille à partir de la surface et la numérotation des gouttes. De ces informations, une analyse statistique est réalisée (1000 gouttes par prélèvement) (Figure III. 5).

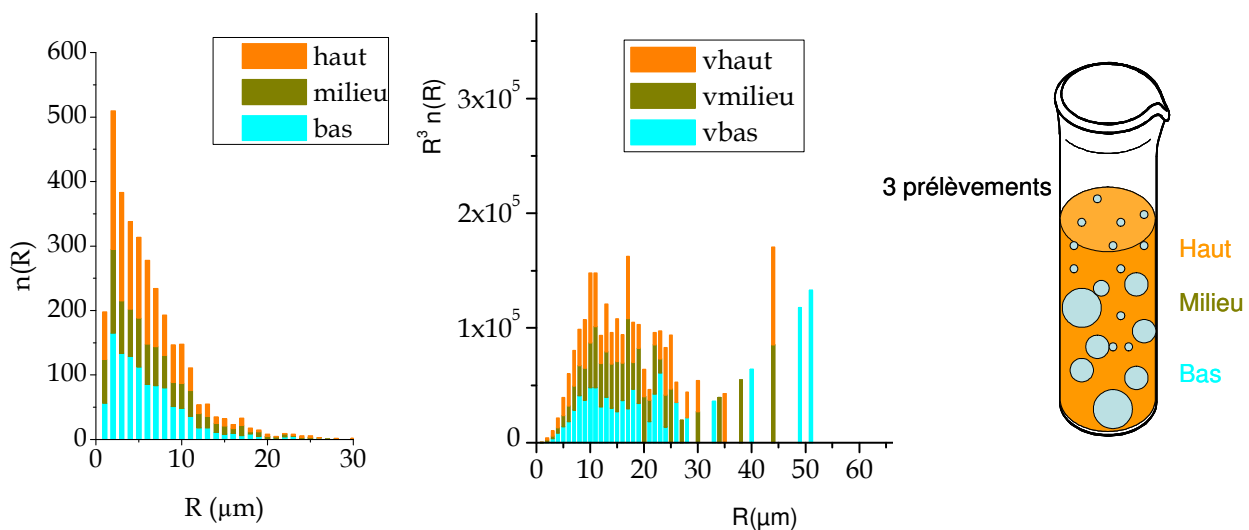


Figure III. 5 : Analyse statistique de la taille des gouttes d'eau dans une émulsion eau / xylène / asphaltène XA à 20°C en fonction de l'endroit du prélèvement

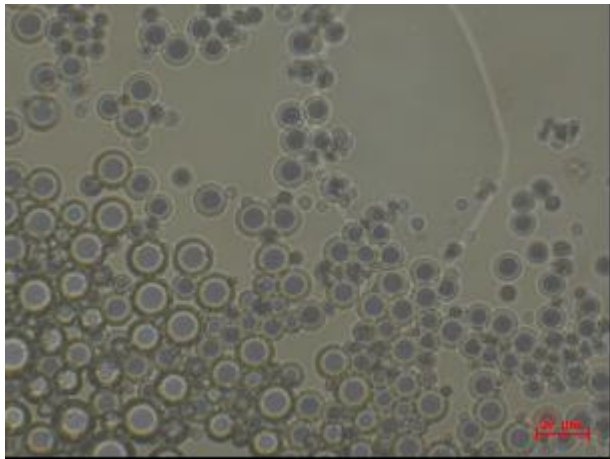
La densité de population $n(R)$ dépend de l'endroit du prélèvement et donne accès aux propriétés de l'émulsion. De façon générale, les gouttes les plus petites sont situées en haut de l'échantillon et les plus grosses en bas. En effet, elles obéissent à la loi de Stokes qui relie la vitesse de sédimentation au rayon des particules :

$$v_{\text{sédimentation}} = \frac{2R^2 g \Delta(\rho)}{9\mu} \quad (\text{III. 1})$$

La vitesse de sédimentation étant proportionnelle au carré du rayon, les gouttes les plus grosses sédimentent plus rapidement que les gouttes les plus petites.

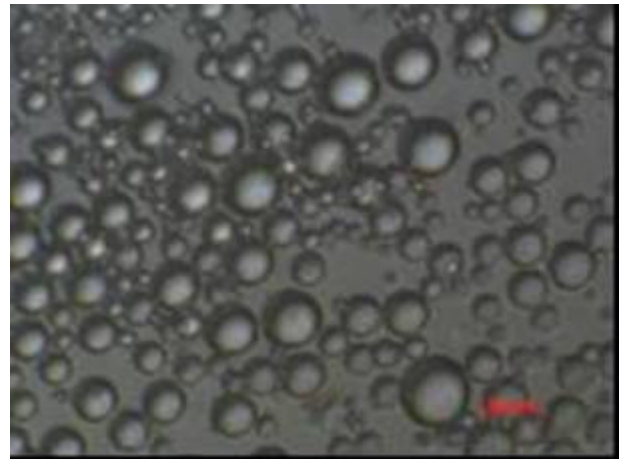
Les limites de mesures de taille de gouttes sont $0,5\mu\text{m} < R < 100\mu\text{m}$ (il existe quelques gouttes dont la taille est supérieure à $30\mu\text{m}$ mais cela reste exceptionnel). La valeur moyenne de la taille des gouttes est de $13,7\mu\text{m}$ avec un écart type de $8,5\mu\text{m}$.

Pour l'émulsion XA, l'analyse statistique a été réalisée sur de nombreux clichés et à différents endroits de prélèvements (Figure III. 5). Ce travail long et méthodique n'a pas été réalisé pour les émulsions XDA. Quelques clichés seulement ont été pris mais on se rend compte que, d'après les Figure III. 6 et Figure III. 7, la taille des gouttes est sensiblement la même dans les deux types d'émulsion.



— 20μm

Figure III. 6 : Émulsion eau dans xylène (XA)



— 20μm

Figure III. 7 : Émulsion eau dans xylène/dodécane (XDA)

Quand on homogénéise l'émulsion par agitation manuelle avant le prélèvement, la taille des gouttes est en moyenne 10μm dans chaque cas. L'émulsion semble relativement polydisperse ce qui est confirmé par les thermogrammes DSC.

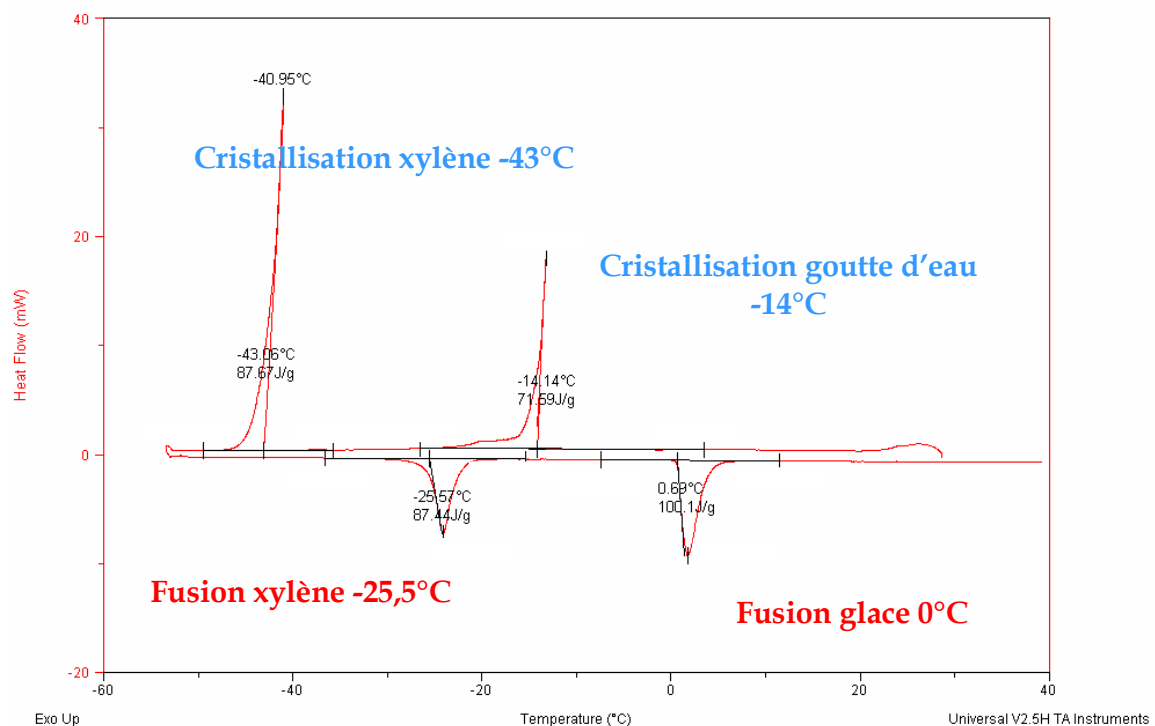


Figure III. 8 : Thermogramme DSC d'une émulsion eau (30%) dans xylène + asphaltène (XA): cristallisation/fusion à 1°C/min

Dans le thermogramme de la Figure III. 8, on distingue le pic de cristallisation de l'eau en glace à -14°C, celui du xylène à -43°C. Le pic de fusion du xylène à -25.5°C correspond bien à la température de fusion du xylène et celui de la glace vers 0°C. L'enthalpie de fusion correspondant au pic de glace est de 100 J/g. Or, l'enthalpie de fusion de l'eau est de 333 J/g.

On a bien fusion d'environ 30% de l'échantillon ce qui correspond à la concentration en eau ; aux erreurs près de prélèvements au sein de l'émulsion dues à la sédimentation ou au crémage des gouttes d'eau mais aussi à leur polydispersité.

Étudions maintenant le même thermogramme DSC obtenu pour une émulsion XDA.

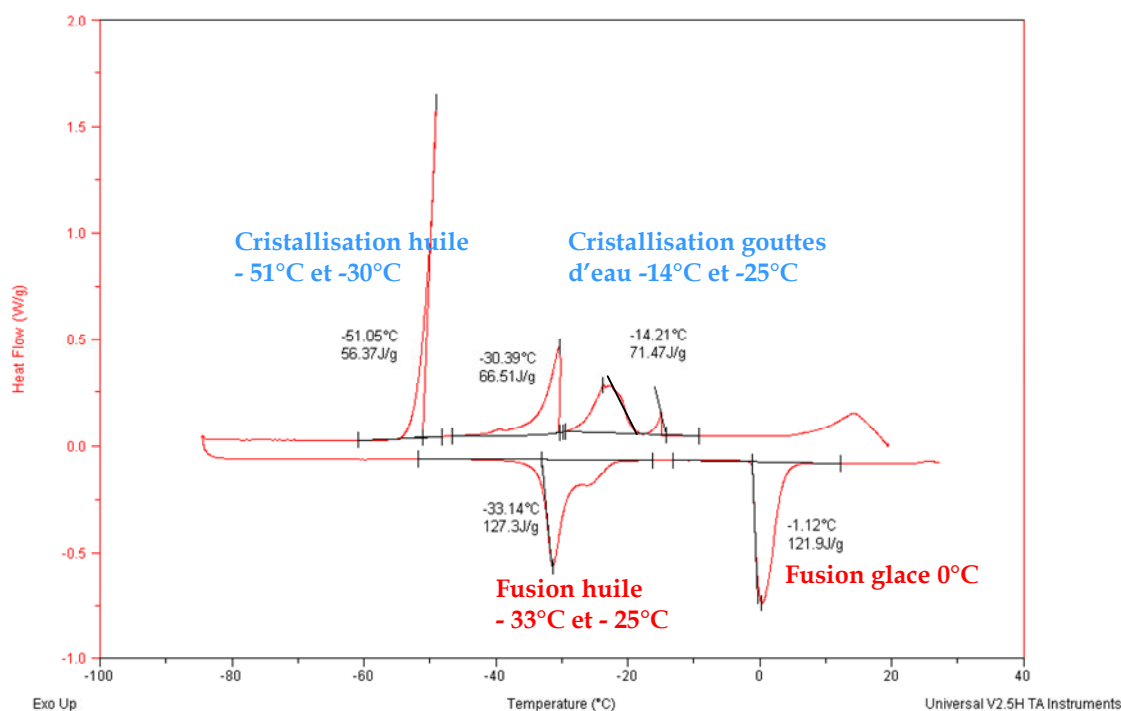


Figure III. 9 : Thermogramme DSC d'une émulsion eau dans xylène / dodécane + asphaltène (XDA): cristallisation/fusion à 1°C/min

Dans le thermogramme de la Figure III. 9, les pics de cristallisation de l'eau en glace se situent à -14°C et -25°C, celui du xylène et du dodécane à -51°C et -30°C. Le pic de fusion de la glace apparaît bien vers 0°C. Comme pour le système XA, on vérifie que 30% de l'échantillon fond à 0°C ce qui correspond bien à la quantité d'eau présente dans l'échantillon, aux erreurs de prélèvement près. Le pic de fusion du xylène apparaît par l'épaule à -25°C ce qui correspond bien à la température de fusion de ce composé mais le pic de fusion du dodécane, lui, apparaît vers -33°C alors que la température de fusion du dodécane est d'environ -10°C.

Sur la Figure III. 10 est présenté le thermogramme DSC de la phase huile xylène/dodécane/asphaltènes du système XDA.

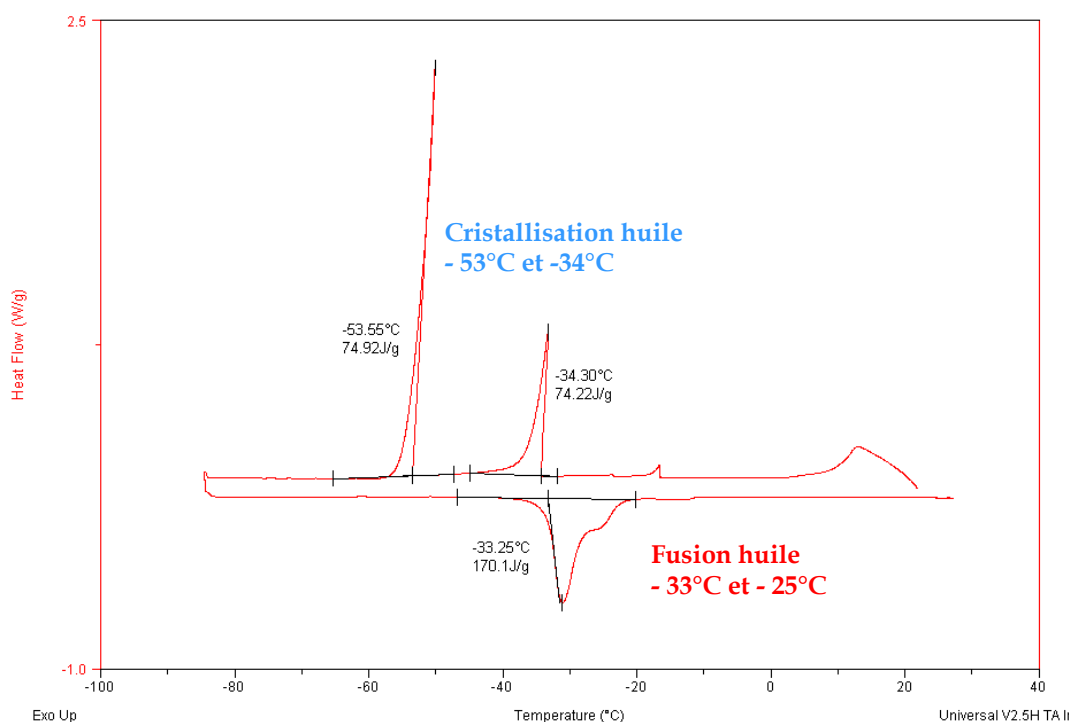


Figure III. 10 : Thermogramme DSC du mélange xylène/dodécane/asphaltènes

Le même pic à -33°C apparaît avec un épaulement vers -25°C . Le même thermogramme est obtenu quand on enlève les asphaltènes. Le pic à -33°C correspond donc à la fusion du dodécane qui semble décalée en présence de xylène. La cristallisation de la chaîne carbonée dodécane semble gênée par la présence de l'aromatique xylène.

Dans chacun des thermogrammes des Figure III. 8 et Figure III. 9 des systèmes XA et XDA, un pic de cristallisation de l'eau apparaît vers -14°C et pour XDA, un pic supplémentaire apparaît à -25°C . L'émulsion XDA contient donc des gouttes plus petites que l'émulsion XA. En effet, la température de cristallisation d'une goutte dépend de la probabilité de présence d'un germe dans celle-ci. Or cette probabilité est d'autant plus faible que la goutte est petite. Mais elle augmente avec le sous refroidissement. Ainsi, il existe une relation entre la température de cristallisation et la taille des gouttes d'une émulsion. Une température de cristallisation supérieure à -40°C signifie que la taille des gouttes est supérieure au micron. En effet, si toutes les gouttes avaient un diamètre de 1 micron, le pic de cristallisation de l'eau apparaîtrait vers -40°C [Clausse, 2005]. L'asymétrie des pics de cristallisation témoigne de la polydispersité de la taille des gouttes dans l'émulsion.

La corrélation entre la température de cristallisation de la glace et la taille des goutte mentionnée ci-dessus [Clausse, 2005] est basée sur l'hypothèse de mouillage parfait des cristaux de glace par l'eau liquide d'une part et de l'absence de toute influence de l'existence des interfaces, y compris de l'interface eau / huile dans une émulsion, d'autre part. Par contre, la théorie de nucléation hétérogène permet d'expliquer la baisse et même la disparition de la barrière énergétique de nucléation par la possibilité de nucléation sur support ou à l'interface. Dans cette étude les deux types d'émulsion examinés diffèrent par leur interface, il semble donc logique que la cristallisation de la glace s'en trouve influencée. Pour approfondir ce point, il pourrait être intéressant d'examiner le mouillage des particules d'asphaltènes par les différentes phases liquides en présence.

III.1.2 Cinétique de cristallisation des gouttes d'eau en particules de glace et d'agglomération des particules de glace

Les suspensions de glace dans une phase hydrocarbure sont étudiées principalement par deux méthodes de caractérisation: la rhéologie et la relaxométrie RMN. Dans les deux cas, les échantillons subissent le même programme de température :

- Descente en température de la température ambiante à -7°C à un cisaillement constant $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} ou 100s^{-1}
- Deux rhéogrammes (en rhéologie uniquement): un aller en cisaillement balayant l'intervalle $[\dot{\gamma}; 0]$ et un retour en cisaillement balayant l'intervalle $[0; \dot{\gamma}]$ avec $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} ou 100s^{-1} selon les échantillons.
- Une isotherme à -7°C sous cisaillement constant pendant la phase de cristallisation
- Deux rhéogrammes (en rhéologie uniquement): un aller en cisaillement balayant l'intervalle $[\dot{\gamma}; 0]$ et un retour en cisaillement balayant l'intervalle $[0; \dot{\gamma}]$ avec $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} ou 100s^{-1} selon les échantillons.
- Une remontée en température de -7°C à 20°C pour dissocier les cristaux de glace

Ce programme de température, ainsi que les grandeurs mesurées à partir des deux techniques sont récapitulés sur la Figure III. 11 :

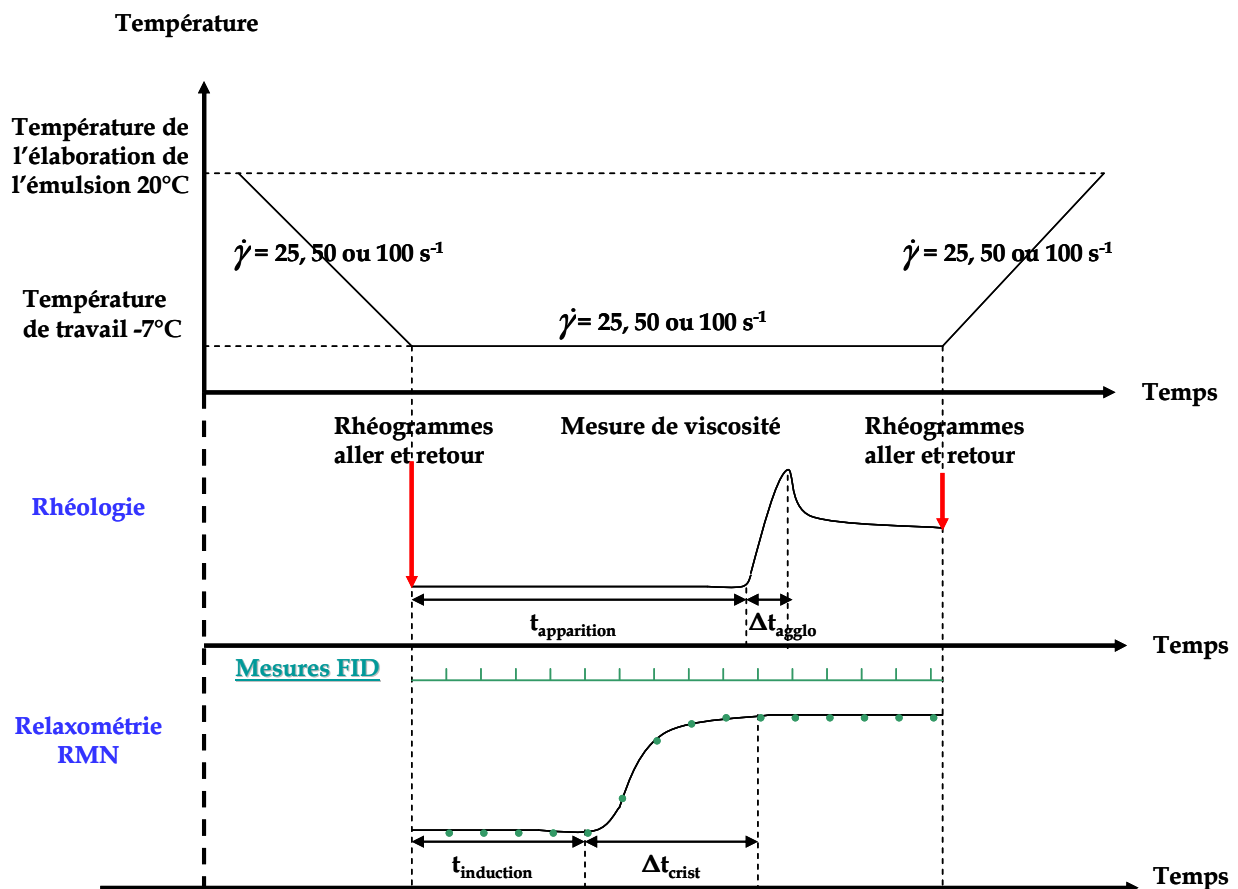


Figure III. 11 : Programme de température subit par les échantillons XA et XDA et grandeurs déterminées en rhéologie et RMN

La cristallisation des gouttes d'eau et l'agglomération des particules sont observées et analysées pendant l'étape d'isotherme. En rhéologie, l'augmentation de la viscosité est une conséquence de l'augmentation de la fraction volumique effective en gouttes liée à l'agglomération des cristaux dans une suspension. De plus, les mesures en relaxométrie RMN donnent des informations sur la cinétique de formation des cristaux et la conversion d'eau en particules de glace au cours du temps. Tout ceci est résumé sur la Figure III. 11.

Pour les deux types d'émulsions, quatre concentrations en eau : 2%, 5%, 10% et 15% en masse et trois cisaillements: 25s^{-1} , 50s^{-1} et 100s^{-1} sont étudiés à la fois en rhéologie et en RMN pour pouvoir comparer et associer les informations données par les deux techniques.

En ce qui concerne le mode de cristallisation de gouttes dans une émulsion, 2 cas limites existent :

❖ La cristallisation par propagation

Cette cristallisation est d'autant plus efficace que :

- l'interface solide/liquide est mal protégée
- la probabilité de rencontre entre deux gouttes est grande
- les gouttes sont proches les unes des autres (la concentration en gouttes est grande)
- le cisaillement est élevé

❖ La cristallisation de gouttes indépendantes

Cette cristallisation dépend de l'efficacité et la qualité du film interfacial. Elle n'est pas dépendante de la fraction volumique en eau et du cisaillement.

En pratique, on a souvent affaire à un mode de cristallisation intermédiaire entre ces deux modes où un des deux modes prédomine sur l'autre selon les systèmes d'étude (type d'huile, d'interface...). Nous verrons dans la suite de ce chapitre, pour les différents systèmes étudiés, quel mode de cristallisation prédomine sur l'autre.

III.1.2.1 Temps de latence avant la cristallisation: temps d'induction t_i et avant l'agglomération: temps d'apparition t_a

Les temps d'induction mesurés par les deux techniques ne représentent pas la même chose. En RMN, ce temps correspond au temps qui se passe avant qu'une goutte d'eau cristallise. Il sera donc appelé temps d'induction t_i . En rhéologie, il correspond au temps que mettent au moins deux particules à s'agglomérer et sera appelé temps d'apparition t_a .

➤ *Émulsion eau dans xylène + asphaltène XA*

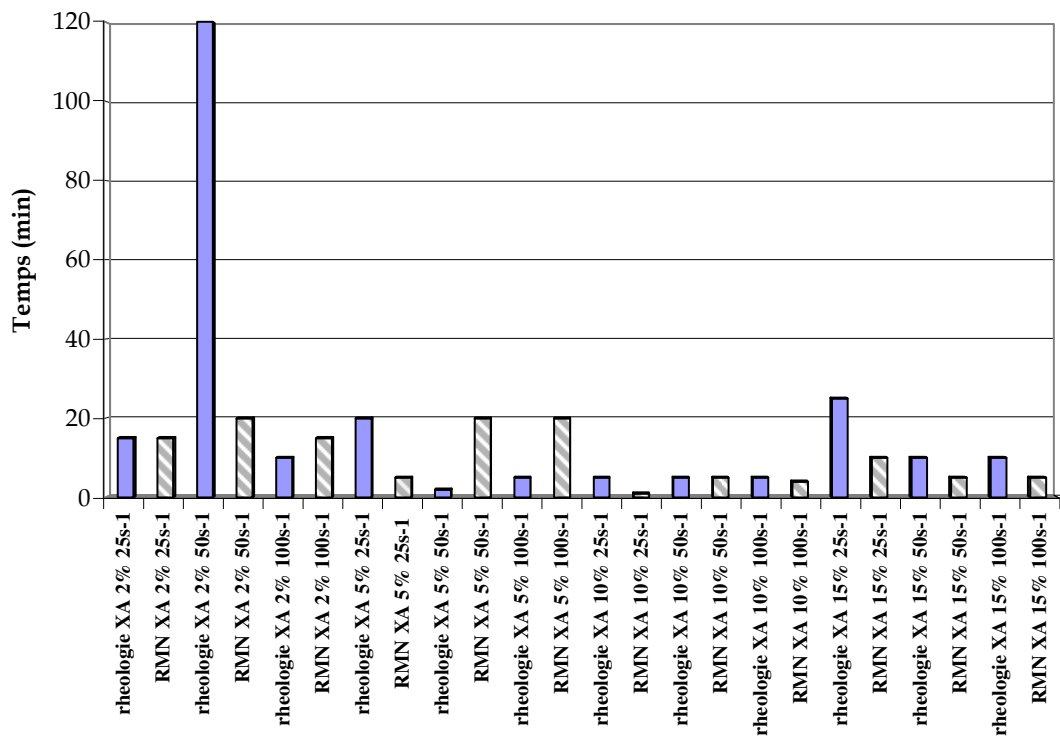


Figure III. 12 : Temps de latence : comparaison t_i RMN  et t_a rhéologie  pour la phase continue xylène + asphaltènes (XA)

D'après la Figure III. 12, pour l'émulsion XA, le temps d'induction mesuré en RMN est en moyenne de 10 min et le temps d'apparition mesuré en rhéologie est en moyenne de 19 min pour chaque cisaillement (25s⁻¹, 50s⁻¹ et 100s⁻¹) et teneur en eau (2%, 5%, 10% et 15%). t_i et t_a sont relativement constants (si on élimine le cas 2%, 50s⁻¹) et indépendants de ces 2 paramètres.

➤ *Émulsion eau dans xylène/dodécane + asphaltène XDA*

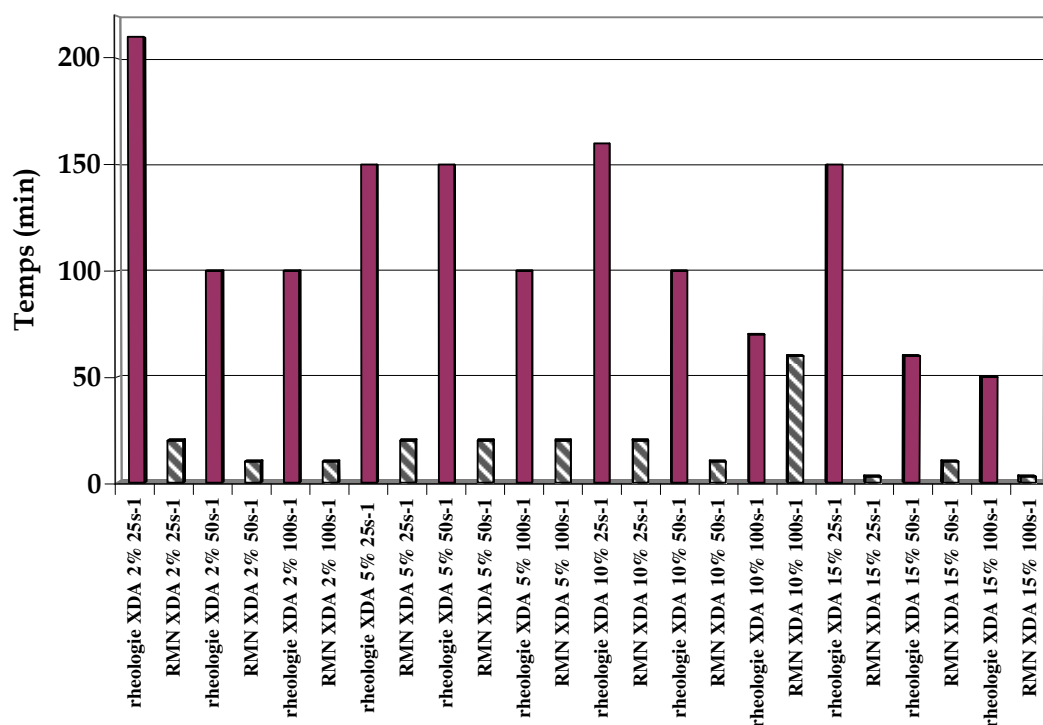


Figure III. 13 : Temps de latence : comparaison t_i RMN (hatched) et t_a rhéologie (solid purple) pour la phase continue xylène/dodécane+ asphaltènes (XDA)

En revanche, d'après la Figure III. 13, pour l'émulsion XDA, t_a est sensiblement dépendant du cisaillement mais pas de la teneur en eau. En effet, plus le cisaillement est important, plus les temps de latence sont courts. t_a vaut en moyenne 116 min. La valeur de t_i reste indépendante de ces deux paramètres et vaut en moyenne 17 min.

Cette différence entre le temps d'apparition de l'agglomération et le temps d'induction de la cristallisation peut traduire le fait que la cristallisation débute bien avant l'agglomération, voire que l'agglomération commence une fois que toutes les gouttes sont cristallisées. Nous évoquerons plus en détails ce point dans la partie III.3.

Cependant, les résultats sur le temps de latence sont à prendre avec beaucoup de précaution. En effet, la cristallisation est un phénomène stochastique et le temps de début de cristallisation t_i n'est pas une valeur fixe. Une valeur moyenne représentative peut être évaluée à la condition d'un grand nombre de tests. Ici, seules deux mesures ont été répétées, ce qui ne permet pas de donner une valeur exacte sur les temps d'induction mais juste d'en tirer quelques tendances.

III.1.2.2 Temps de cristallisation des gouttes d'eau en glace et temps d'agglomération des particules de glace

Les mesures RMN permettent d'accéder au temps de cristallisation des gouttes d'eau en grains de glace appelé Δt_{crist} . Les mesures de rhéologie, quant à elles, permettent d'accéder au temps entre le début de l'agglomération et le temps à partir duquel la viscosité de la suspension, et donc l'état d'agglomération, se stabilisent. Ce temps sera appelé temps d'agglomération Δt_{aggl} .

En comparant ces deux temps, nous verrons si les phases de cristallisation et d'agglomération se déroulent en parallèle ou indépendamment. De cette information, nous essaierons d'émettre des hypothèses quant aux modèles de cristallisation et d'agglomération.

➤ *Émulsion eau dans xylène + asphaltène XA*

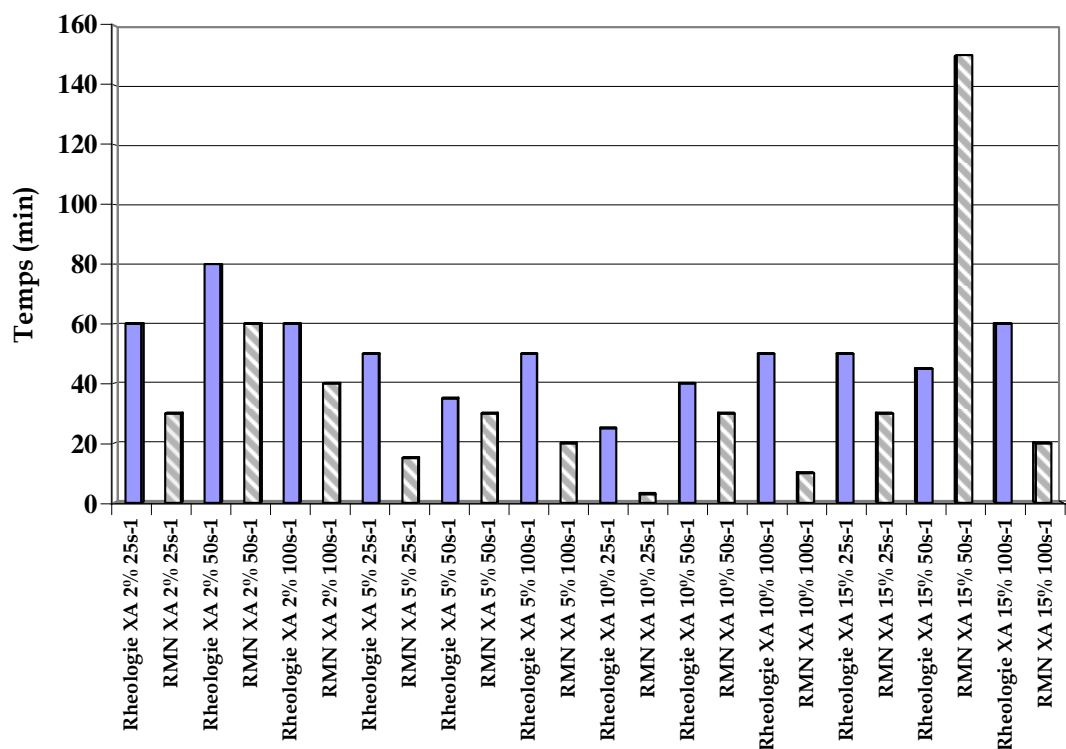


Figure III. 14 : Temps de cristallisation Δt_{crist} (RMN)  et temps d'agglomération Δt_{aggl} (rhéologie)  pour la phase continue xylène + asphaltènes (XA)

D'après la Figure III. 14, pour l'émulsion XA, le temps de cristallisation est en moyenne d'environ 34 min et est indépendant du cisaillement mais légèrement dépendant de la fraction volumique en eau (surtout pour les faibles fractions). Le temps d'agglomération semble indépendant de ces deux paramètres et est en moyenne de 50 min.

Les valeurs des temps de cristallisation et d'agglomération sont du même ordre de grandeur. Or dans l'émulsion dont la phase continue est XA, les asphaltènes, protégeant mal la surface, n'interdisent pas le contact entre les gouttes. Cristallisation et agglomération ont donc lieu en même temps.

Les mesures de RMN permettent de suivre la cinétique de cristallisation des gouttes d'eau en glace. Les courbes cinétiques sont représentées sur la Figure III. 15

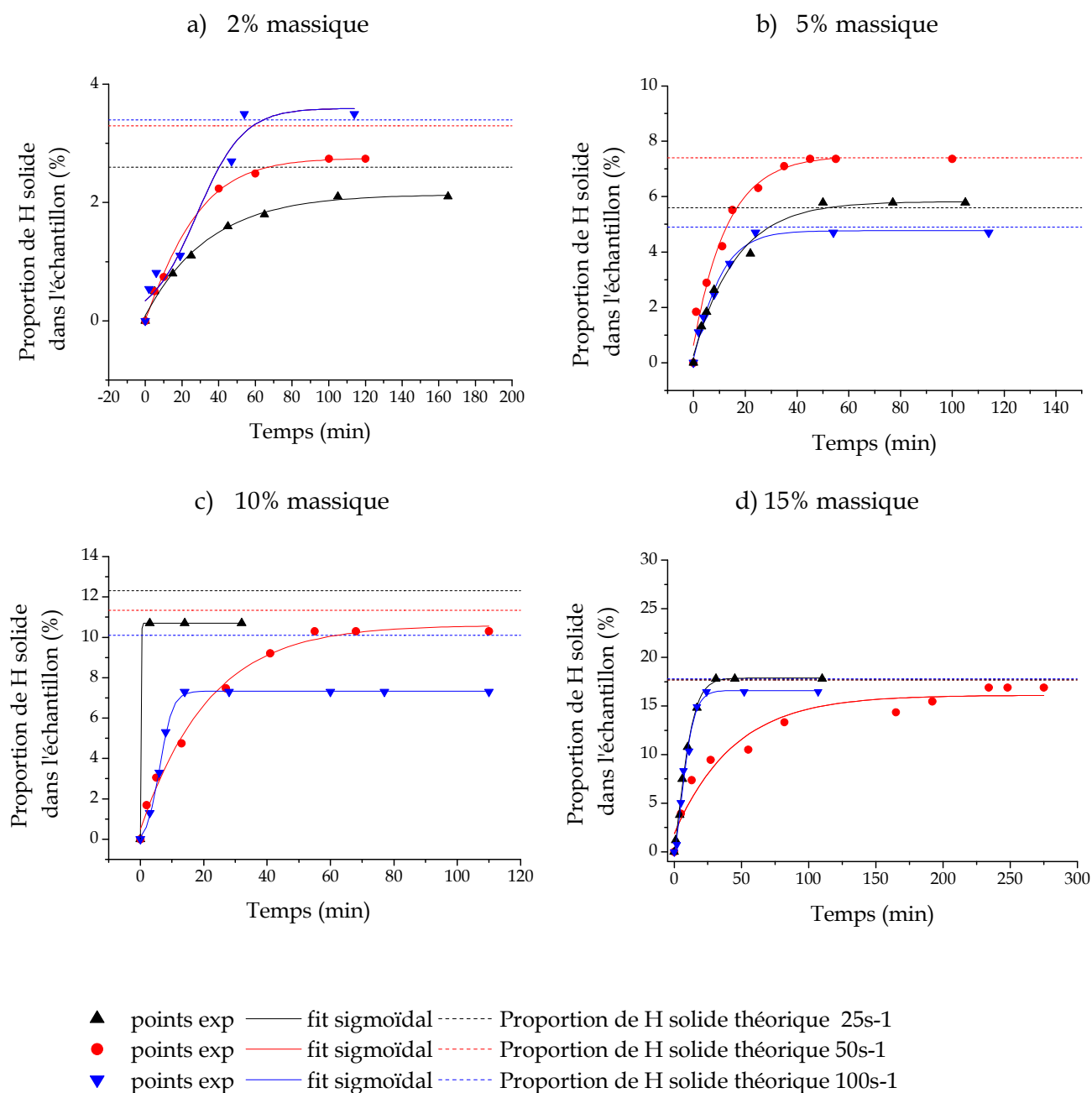


Figure III. 15 : Évolution de la conversion d'eau en glace pour les émulsions XA : a) 2% eau, b) 5% eau, c) 10% eau et d) 15% eau en masse

Les symboles représentent les points expérimentaux acquis en RMN au cours du temps. Les

traits pleins représentent une fonction sigmoïdale de la forme $y = b + \frac{a-b}{1 - \exp(\frac{x-c}{d})}$ qui

ajuste les points expérimentaux. Les traits pointillés représentent la proportion massique théorique de H solide formé (si toute l'eau s'est transformée en glace) pour chaque quantité d'eau introduite dans les échantillons, laquelle est proche de 2%, 5%, 10% ou 15% selon les cas.

Ces évolutions permettent de fixer un temps $\frac{1}{2}$ de cristallisation, c'est à dire le temps au bout duquel la moitié de l'eau est convertie en glace. Le temps $\frac{1}{2}$ est représentatif d'une cinétique de cristallisation des gouttes d'eau en cristaux, au démarrage du phénomène. Il est plus précis que le temps global de cristallisation (Figure III. 14) car il n'est pas extrapolé d'une mesure sur l'asymptote.

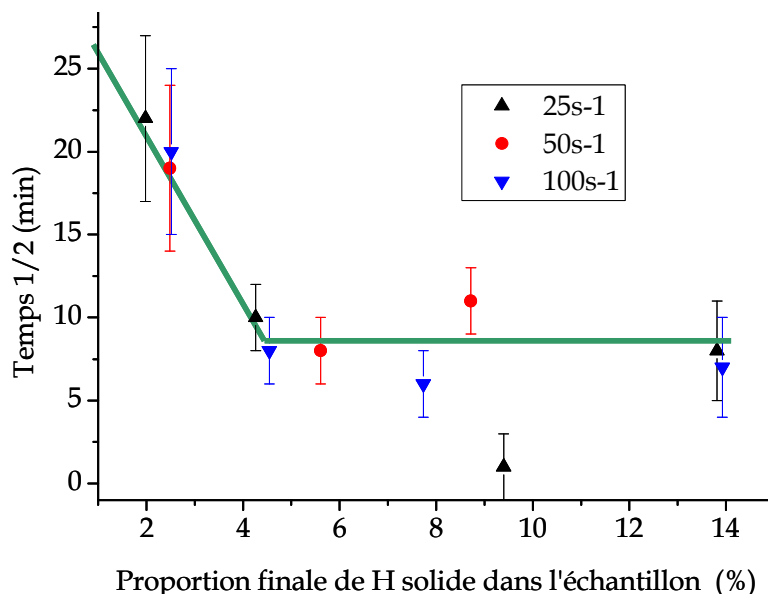


Figure III. 16 : Temps $\frac{1}{2}$ en fonction de la proportion finale de H solide dans l'échantillon pour les émulsions XA

D'après la Figure III. 16, plus la fraction en solide, et donc la fraction massique en eau de départ, est petite et plus le temps $\frac{1}{2}$ de conversion est grand. En revanche, à partir de 5% massique d'eau, un palier apparaît : le temps $\frac{1}{2}$ reste constant. La dépendance du temps de cristallisation à la fraction volumique en eau est typique d'une cristallisation par propagation. Mais, le cisaillement ne semble pas avoir d'effet sur la valeur du temps $\frac{1}{2}$ et donc sur la cinétique de cristallisation des gouttes d'eau en particules de glace.

Étudions maintenant le cas de l'émulsion eau dans xylène / dodécane de façon à comparer la cristallisation et l'agglomération des particules de glace avec une physico-chimie de l'interface différente.

➤ Émulsion eau dans xylène/dodécane + asphaltène XDA

La Figure III. 17 représente les temps de cristallisation et d'agglomération des gouttes d'eau pour les suspensions de phase continue XDA.

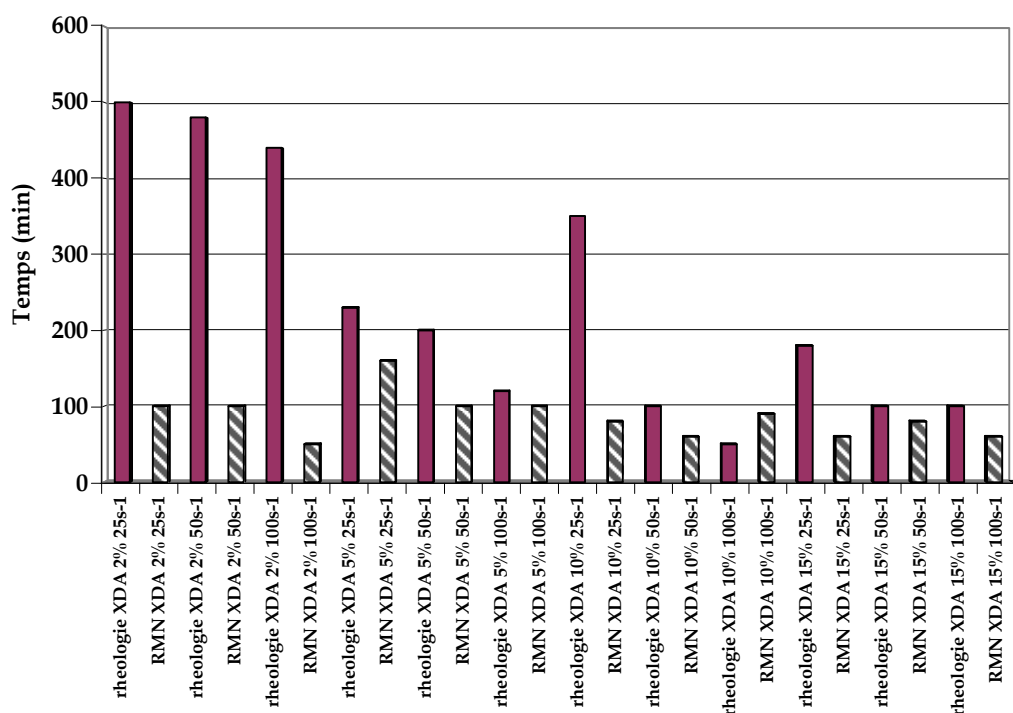


Figure III. 17 : Temps de cristallisation: comparaison Δt_{crist} RMN (hatched) et Δt_{aggl} rhéologie (solid purple) pour la phase continue xylène/dodécane+ asphaltènes (XDA)

Pour le système XDA, le temps de cristallisation est indépendant de la fraction massique en eau et du cisaillement ce qui est typique d'une cristallisation de gouttes indépendantes. Il est en moyenne de 87 min. En revanche, le temps d'agglomération est lié à la teneur en eau et légèrement au cisaillement. En effet, plus la teneur en eau est grande et plus le temps de d'agglomération est petit.

Pour le système XDA, il est déduit de ces informations que la cristallisation, hors agglomération, semble être un phénomène non collectif c'est-à-dire que la cristallisation se fait dans les gouttes indépendamment les unes des autres. Ce mode de cristallisation, par opposition à la cristallisation par contact, semble prépondérant dans ce système.

Il y a d'abord cristallisation d'une goutte unique puis l'agglomération prend place quand les fractions massiques en eau sont élevées. Les gouttes d'eau ne cristallisent donc pas ou peu par contact aux particules de glace. Ceci semble normal puisqu'on est dans un état de stabilisation maximum de l'émulsion et que de par la physico-chimie de leur interface, les gouttes tendent à se repousser.

Les courbes de cinétique de cristallisation sont représentées sur la Figure III. 18 :

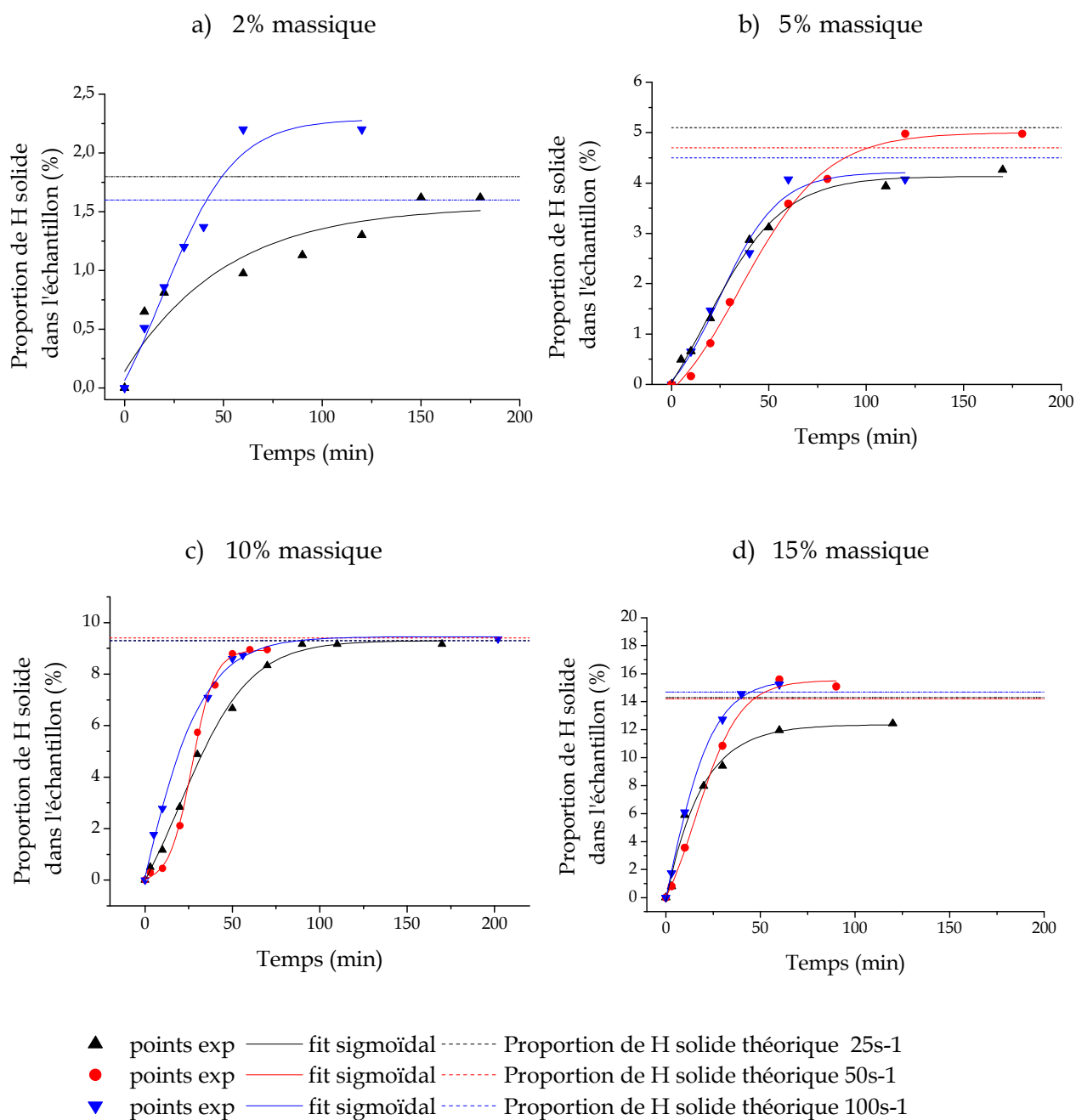


Figure III. 18 : Évolution de la conversion d'eau en glace pour les émulsions XDA : a) 2% eau, b) 5% eau, c) 10% eau et d) 15% eau en masse

De la même façon que pour les émulsions XA, nous avons estimé les temps $t_{1/2}$ pour chaque cas (teneurs en eau et cisaillements différents). Ces temps sont reportés sur la Figure III. 19.

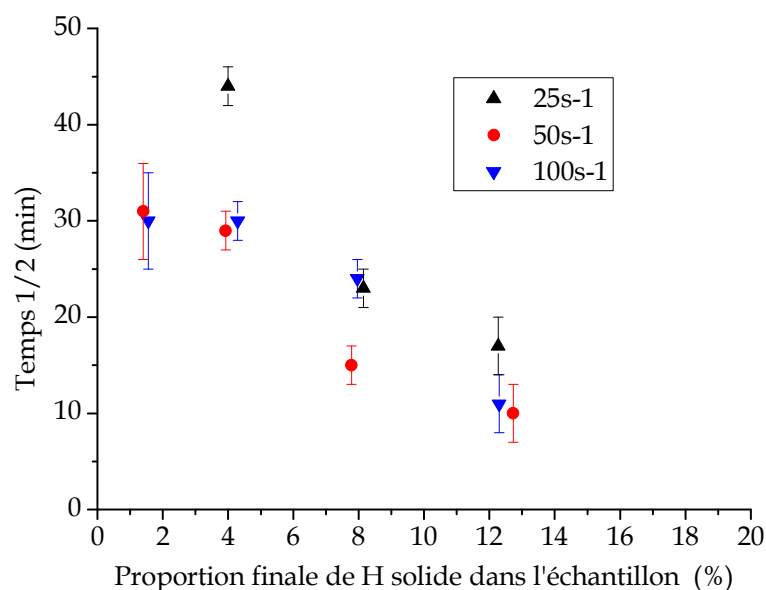


Figure III. 19 : Temps $\frac{1}{2}$ en fonction de la proportion finale de H solide dans l'échantillon pour les émulsions XDA

D'après la Figure III. 19, la fraction en solide formé, et donc en eau de départ, n'a qu'un léger effet sur le temps $\frac{1}{2}$ par rapport au système XA. Sur tout le domaine de fraction volumique, une décroissance continue et lente du temps $\frac{1}{2}$ est observée. Mais contrairement au système XA, il n'y a pas une forte augmentation de ce temps $\frac{1}{2}$ aux faibles fractions volumiques en eau. Ceci confirme bien la prépondérance d'une cristallisation de gouttes indépendamment les unes des autres vis-à-vis d'une cristallisation par contact.

III.1.2.3 Taux de conversion des gouttes d'eau en particules de glace

Comme la mesure de RMN permet de suivre la conversion de l'eau liquide en glace au cours du temps, les conversions finales sont accessibles. Ces valeurs sont représentées dans les Figure III. 15 et Figure III. 18 précédentes. Elles sont résumées par la Figure III. 20 pour chaque fraction massique en eau et chaque cisaillement pour les deux systèmes XA et XDA.

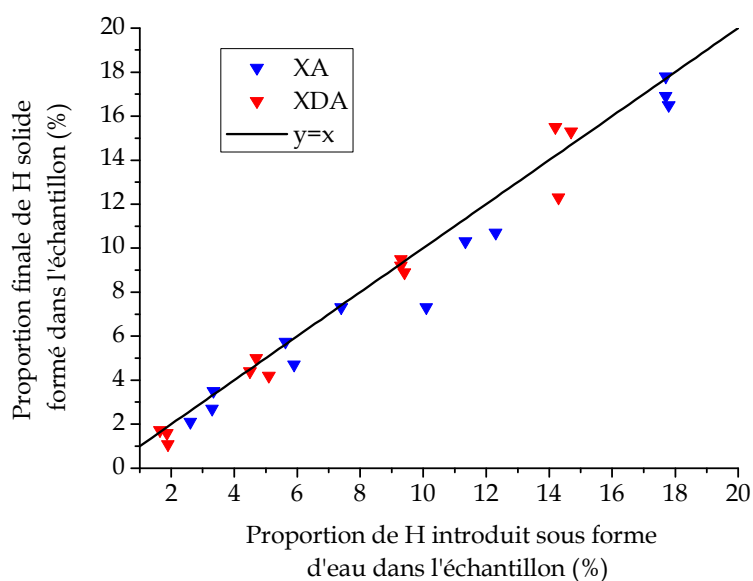


Figure III. 20 : Conversion des gouttes d'eau en cristaux de glace pour les systèmes XA et XDA

D'après la Figure III. 20, dans chaque cas, toute l'eau liquide est transformée en glace. La conversion est estimée à quasiment 100%.

III.1.3 Comparaison des deux systèmes glace : rôle de la physico chimie de l'interface dans la cristallisation et l'agglomération d'une suspension

III.1.3.1 Cinétique de cristallisation et d'agglomération des gouttes d'eau en particules de glace

➤ *Cristallisation*

La Figure III. 21 représente pour les deux systèmes le temps $\frac{1}{2}$ en fonction de la fraction volumique en eau. La probabilité pour que deux gouttes dans une émulsion se touchent est inversement proportionnelle à la distance moyenne entre deux gouttes. Cette distance de séparation est proportionnelle à $\Phi^{-1/3}$. Le temps $\frac{1}{2}$ pour les deux systèmes est représenté sur la Figure III. 21 sous la forme d'une loi de puissance en $A\Phi^{-1/3}$ avec A une constante différente pour chaque émulsion, indépendante de la fraction volumique en eau.

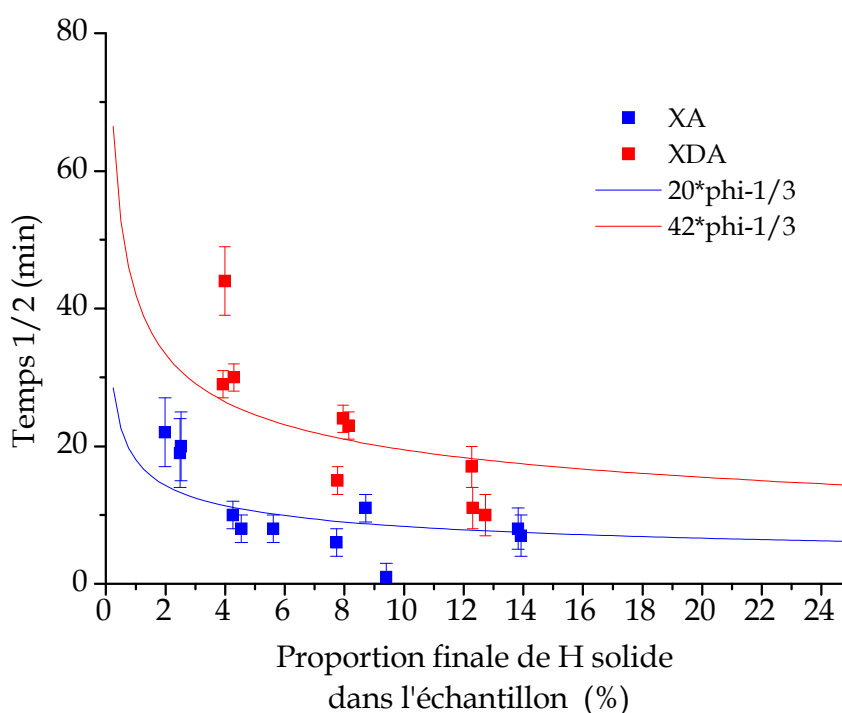


Figure III. 21 : Temps $\frac{1}{2}$ de cristallisation en fonction de la fraction volumique solide pour les émulsions XA et XDA

D'après la Figure III. 21, les valeurs des temps $\frac{1}{2}$ des deux systèmes semblent différentes suivant le système. Les points ont été ajustés par la loi de puissance. Le système XDA suit moins bien une loi de puissance en $-1/3$ que le système XA. Mais pour pouvoir comparer les amplitudes des courbes, et donc la cinétique de cristallisation des systèmes XA et XDA, une loi de puissance est tout de même tracée pour le système XDA. Pour l'émulsion XA, le facteur de cristallisation A est égal à 20 alors que pour l'émulsion XDA il est égal à 42. Les

temps $\frac{1}{2}$ pour le système XDA sont donc plus grands que pour le système XA. Ceci est expliqué par la différence de physico chimie des deux systèmes.

En effet, dans le cas d'une émulsion XA, la couche d'asphaltènes stabilise moins bien les gouttes d'eau. La cristallisation des gouttes d'eau est plus facile et donc plus rapide et se fait par contact des gouttes d'eau avec les particules de glace déjà formées.

Dans les cas de l'émulsion XDA, la cristallisation plus lente peut être expliquée par le fait que les gouttes sont mieux stabilisées par l'interface, chaque goutte se comporte donc davantage comme un réacteur indépendant. La couche d'asphaltènes est comme une barrière qui ralentit la cinétique de cristallisation. Ceci explique des valeurs de temps $\frac{1}{2}$ supérieures dans ce cas.

➤ *Agglomération*

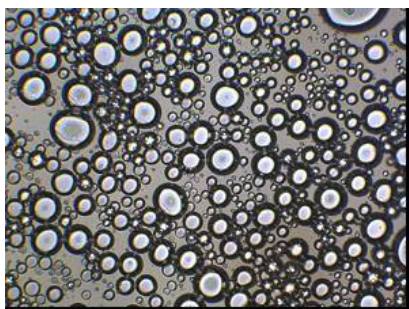
Pour le système XA $t_a \approx 20$ min alors qu'il est de 120 min pour le système XDA. De plus, le temps d'agglomération est de l'ordre de 50 min pour le système XA alors qu'il est de 240 min pour le système XDA : les temps d'apparition avant l'agglomération et d'agglomération Δt_{aggl} sont systématiquement plus longs pour le système XDA que pour le système XA.

Tout comme pour la cristallisation, l'agglomération est ralentie par l'interface pour le système XDA. Les asphaltènes au seuil de floculation tendent à « repousser » les gouttes d'eau qu'ils stabilisent et ainsi gênent leur agglomération.

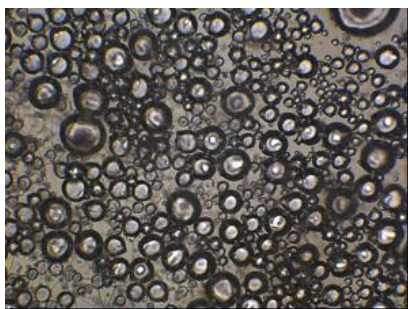
III.1.3.2 Observation de la cristallisation et de l'agglomération dans les deux types d'émulsion au repos par microscopie optique

Afin de compléter et de confirmer les conclusions précédentes, les deux émulsions modèles ont été observées par microscopie optique et ont subi le même programme de température qu'en rhéologie et en RMN. Cependant cette expérience est réalisée en statique (le cisaillement est nul). La température de sous refroidissement n'est plus de -7°C mais de -40°C , comme en DSC, afin d'accélérer la cristallisation. En effet, en rhéologie comme en RMN, le cisaillement favorisant la cristallisation, il n'est pas nécessaire de descendre aussi bas en température.

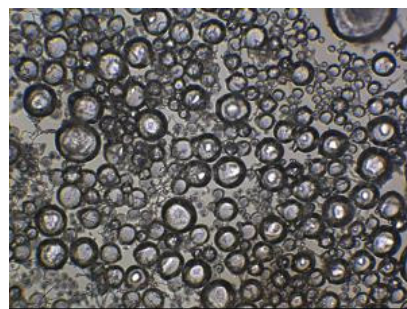
Les émulsions XA et XDA contiennent 30% d'eau en masse. Les prélèvements pour l'observation sont effectués plutôt dans la partie supérieure (là où la phase continue est dominante) afin que les gouttes d'eau soient diluées et que l'observation soit plus facile.



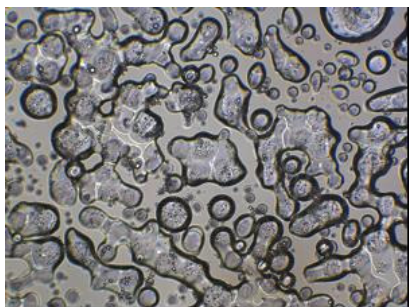
a) 20°C



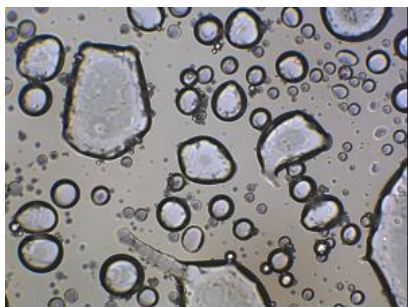
b) -40°C



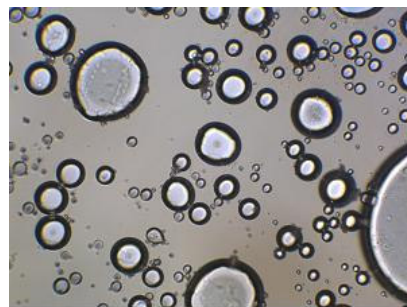
c) -1°C



d) 0.1 °C

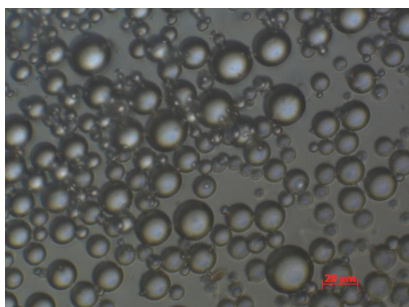


e) 1°C

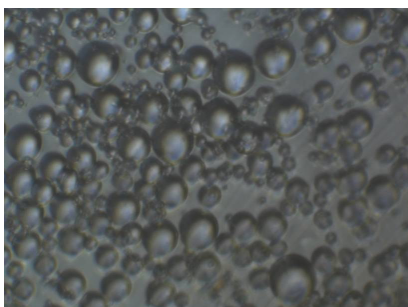


f) 20°C

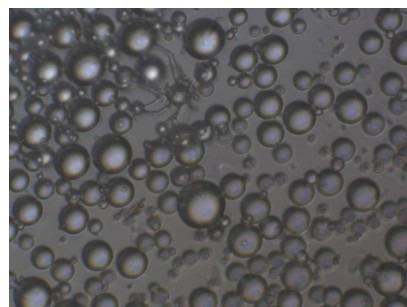
Figure III. 22 : Émulsion XA 30% d'eau en masse observée par microscopie optique



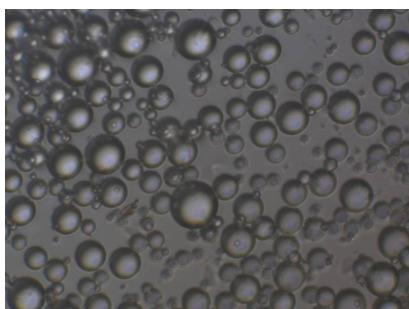
a) 15°C



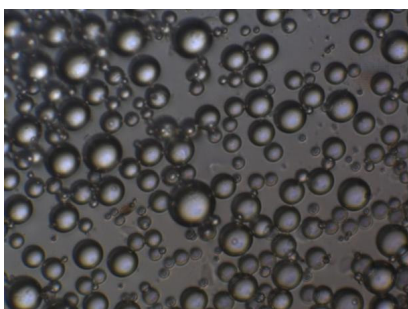
b) -30°C



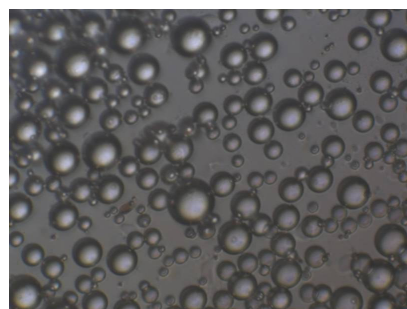
c) -5°C



d) 1°C



e) 5°C



f) 20°C

Figure III. 23 : Émulsion XDA 30% d'eau en masse observée par microscopie optique

D'après les Figure III. 22 et Figure III. 23, les deux types d'émulsions se comportent nettement différemment vis à vis de la cristallisation. Pour l'émulsion XA, la cristallisation engendre un cassage du film d'asphaltène qui se traduit par une coalescence des gouttes d'eau après la fusion (e). Au contraire, pour l'émulsion XDA, la cristallisation ne change pas la distribution de taille de gouttes de l'émulsion ce qui signifie que le film d'asphaltène stabilise mieux les gouttes d'eau. L'émulsion XDA est donc plus stable confirmant les résultats obtenus en rhéologie et RMN. Ces observations attestent le fait que dans le système XDA, la cristallisation/agglomération est gênée par les asphaltènes et que les gouttes d'eau se comportent davantage comme des réacteurs indépendants.

III.2 Cristallisation et agglomération de particules d'hydrate de Fréon dans une phase hydrocarbure

III.2.1 Description de l'émulsion eau dans xylène avec ajout de Fréon

III.2.1.1 Description générale

Afin de pouvoir comparer le système glace et le système hydrate, les asphaltènes sont pris dans le même état de floculation que pour le système XDA. L'état de floculation des asphaltènes aura une importance sur l'agglomération. Pour cela, les deux composés de la phase continue (huile) : le xylène et le Fréon, sont dans des proportions telles que les asphaltènes sont au début de leur état de floculation, là où ils rendent l'émulsion la plus stable. Les photographies prises par microscopie optique avec différentes proportions Fréon/xylène en présence d'asphaltènes sont représentées sur la Figure III. 24.

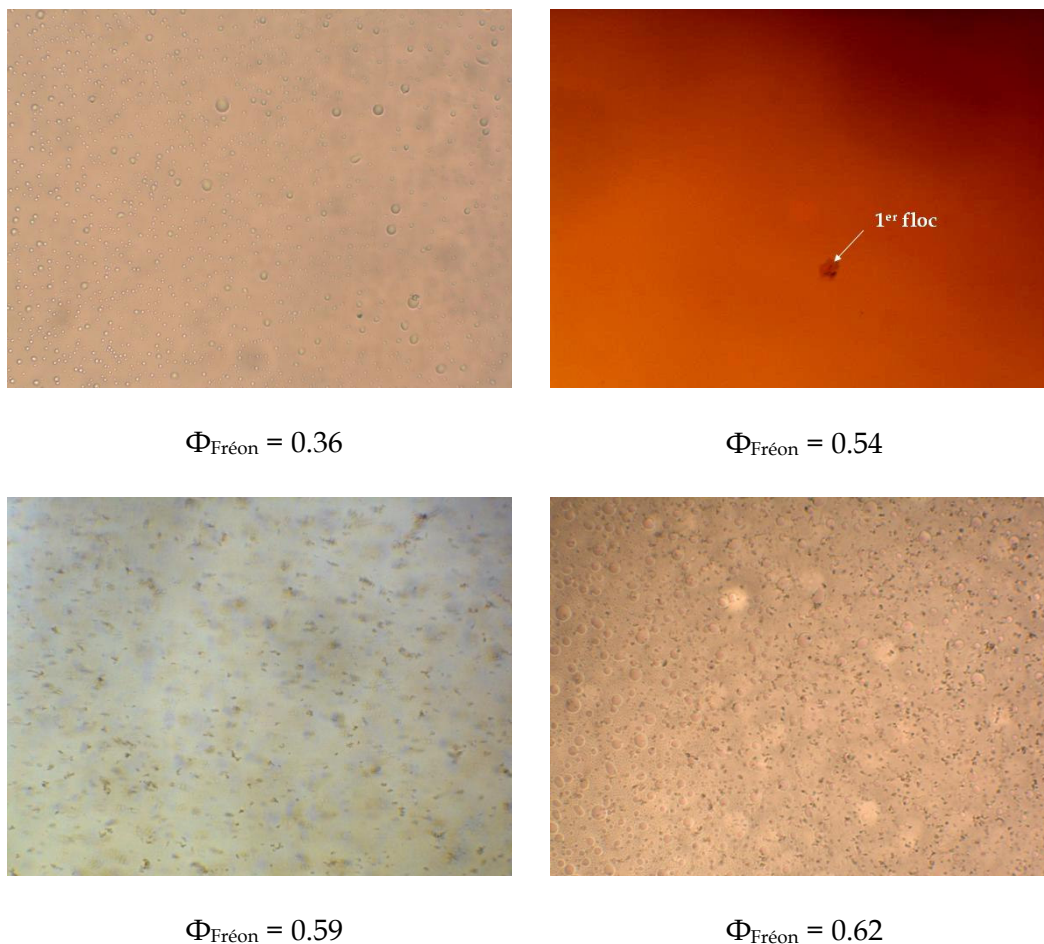


Figure III. 24 : Photographies prises par microscopie optique des mélanges asphaltènes/xylène/Fréon à T=5°C

Sur la Figure III. 24, la floculation est observée pour une fraction volumique en Fréon de l'ordre de 54%.

De même que pour le système glace, l'émulsion eau dans xylène/Fréon appelé XFA est observée par microscopie optique.

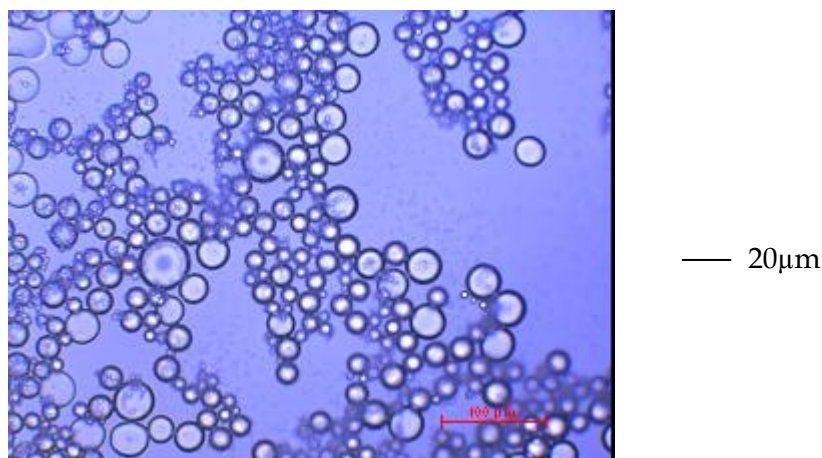


Figure III. 25 : Émulsion eau dans xylène/Fréon + asphaltènes (XFA)

D'après le cliché de la Figure III. 25 pris au microscope optique, la taille des gouttes est sensiblement la même que pour les systèmes glace c'est-à-dire environ une dizaine de microns. De plus, l'émulsion semble relativement polydisperse ce qui est confirmé par les pics asymétriques du thermogramme DSC de la Figure III. 26.

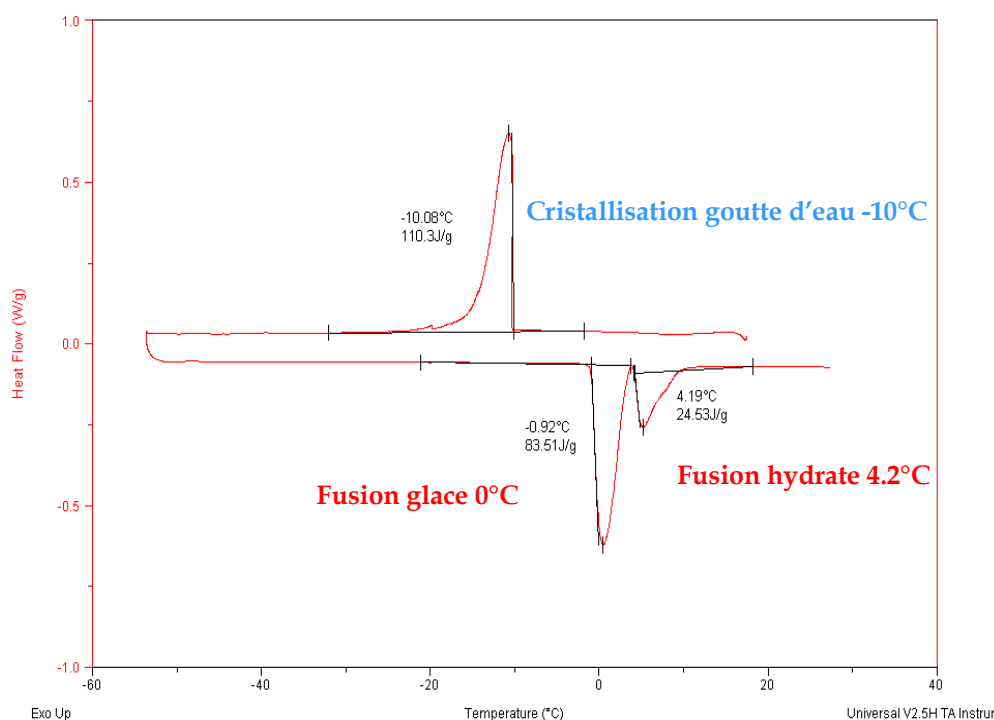


Figure III. 26 : Thermogramme DSC d'une émulsion eau dans xylène/Fréon + asphaltène (XFA)

Sur le thermogramme DSC de la Figure III. 26 apparaissent 2 pics de fusion : un pic à -0.92°C correspond à la fusion de la glace et un autre à 4.19°C correspond à la fusion des hydrates de Fréon. La proportion d'eau introduite dans la cellule est de 30% en masse. L'aire du pic de

fusion de la glace correspond à 83.5 J/g alors que l'enthalpie de fusion de l'eau est de 333 J/g. 25% de l'échantillon s'est transformé en glace. D'après le même raisonnement, l'aire du pic de fusion de l'hydrate correspond à 24.5 J/g alors que l'enthalpie de fusion de l'hydrate de Fréon est de 209 J/g. 11 % de l'échantillon s'est transformé en hydrate. Ceci signifie que 36 % (= 25 % + 11%) de l'échantillon est de l'eau, ce qui correspond aux 30% introduits, aux erreurs près de prélèvements au sein de l'émulsion dues à la sédimentation ou au crémage des gouttes d'eau mais aussi à leur polydispersité. Cette différence peut également être expliquée par une fusion de la glace qui conduit aussitôt à la formation d'hydrate. Ceci a déjà été montré dans des travaux antérieurs et mis en évidence par diffraction des rayons X [Fouconnier, 2002].

III.2.1.2 Taux de conversion de l'eau en hydrate

Les mesures de RMN permettent de suivre la quantité de Fluor solide qui apparaît au cours du temps et donc la conversion du Fréon liquide en Fréon solide. La réaction de formation de l'hydrate de Fréon à partir d'eau et de Fréon est connue et rappelée ci-dessous :



Il faut donc 17 molécules d'eau pour une molécule de Fréon pour former une molécule d'hydrate de Fréon. La stœchiométrie du Fréon par rapport à l'eau est de 1 quand il y a une molécule de Fréon pour 17 molécules d'eau.

La stœchiométrie Fréon / Eau n'est pas maîtrisée dans nos échantillons. En effet, les échantillons sont composés de trois produits: le xylène, l'eau et le Fréon. Trois paramètres sont fixés au départ: la teneur en eau dans l'huile, le volume de l'échantillon et la quantité Fréon / xylène pour être au seuil de floculation des asphaltènes. La quantité d'eau par rapport au Fréon est donc imposée par ces conditions. Les valeurs de la sur-stœchiométrie en fonction de la teneur en eau sont rassemblées dans le Tableau III. 1

Fraction massique en eau (%)	Sur-stœchiométrie
10	12
13	10
20	6
30	3.5

Tableau III. 1 : Sur stœchiométrie en fonction de la teneur en eau des émulsions.

A partir des mesures RMN, la fraction d'hydrate formée est tracée en fonction de la fraction initiale en eau présente dans les différentes émulsions sur la Figure III. 27.

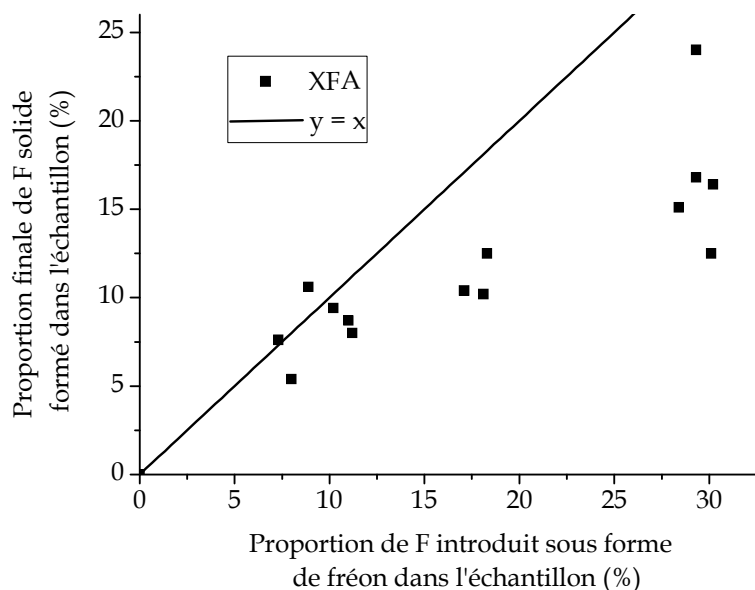


Figure III. 27 : Taux de conversion des F liquides introduits en F solides

D'après la Figure III. 27, plus la proportion de F introduit sous forme de Fréon dans l'échantillon est grande, ce qui correspond à une teneur en eau importante, et moins la proportion finale de F solide formé dans l'échantillon est importante. Ce résultat est en accord avec les valeurs de stœchiométrie Fréon/eau. En effet, plus les échantillons sont riches en Fréon et plus l'eau semble convertie en hydrate.

Ce phénomène est à prendre en compte dans les interprétations des temps de cristallisation et d'agglomération pour le système XFA.

III.2.2 Cinétique de cristallisation des gouttes d'eau en hydrate et d'agglomération des particules d'hydrate

Les suspensions d'hydrate dans une phase hydrocarbure sont étudiées par les mêmes techniques et suivant le même programme de température que la glace. Néanmoins, un paramètre change : la température de sous refroidissement. Elle est fixée à -5°C ce qui empêche des particules de glace de se former en plus des particules d'hydrate. D'autres valeurs de température (1°C , -2°C) de sous refroidissement ont été testées en rhéologie pour voir l'influence du sous refroidissement sur l'agglomération.

III.2.2.1 Temps de latence avant la cristallisation t_i et avant l'agglomération t_a

➤ Temps d'induction t_i de la cristallisation mesuré par RMN

La Figure III. 28 représente les valeurs des temps d'induction mesurés par RMN pour les suspensions d'hydrates à différentes concentrations et différents cisaillements.

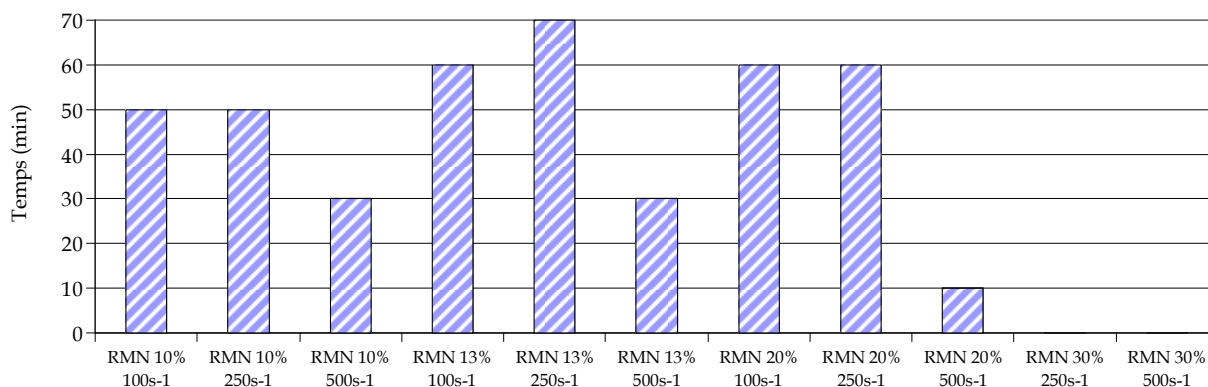


Figure III. 28 : Temps d'induction de la cristallisation pour les hydrates de Fréon

Une légère tendance est remarquée: plus le cisaillement et plus la teneur en eau sont importants et plus le t_i est faible. Malgré tout, t_i reste à peu près constant et sa valeur moyenne est d'environ 40 min.

➤ *Temps d'apparition t_a de l'agglomération mesuré par rhéologie*

Les temps d'apparition sont étudiés en fonction de la fraction massique en eau, du cisaillement et du sous-refroidissement. Les résultats sont récapitulés dans les Tableau III. 2, Tableau III. 3 et Tableau III. 4.

Fraction massique en eau	t_a /min
0.05	960
0.07	150
0.1	30
0.3	30

Tableau III. 2 : Temps d'apparition de l'agglomération obtenus à -5°C et 250 s⁻¹

Cisaillement /s ⁻¹	t_a /min
100	30
250	30
500	0

Tableau III. 3 : Temps d'apparition de l'agglomération à -5°C avec une fraction massique en eau de 30%

Température/°C	t_a /min
1	5520
-2	3120
-5	30

Tableau III. 4 : Temps d'apparition de l'agglomération à 250s⁻¹ avec une teneur en eau de 10%

Plus la quantité d'eau est importante, plus le temps d'apparition est faible. Un petit effet du cisaillement sur le temps d'apparition est observé. En effet, plus le cisaillement imposé est fort et plus l'agglomération semble arriver rapidement. Plus la température de sous refroidissement est basse et plus le temps d'apparition de l'agglomération des hydrates est court. Pour des raisons pratiques de temps d'expériences, celles-ci seront toutes réalisées à -5°C.

➤ *Comparaison des temps de latence*

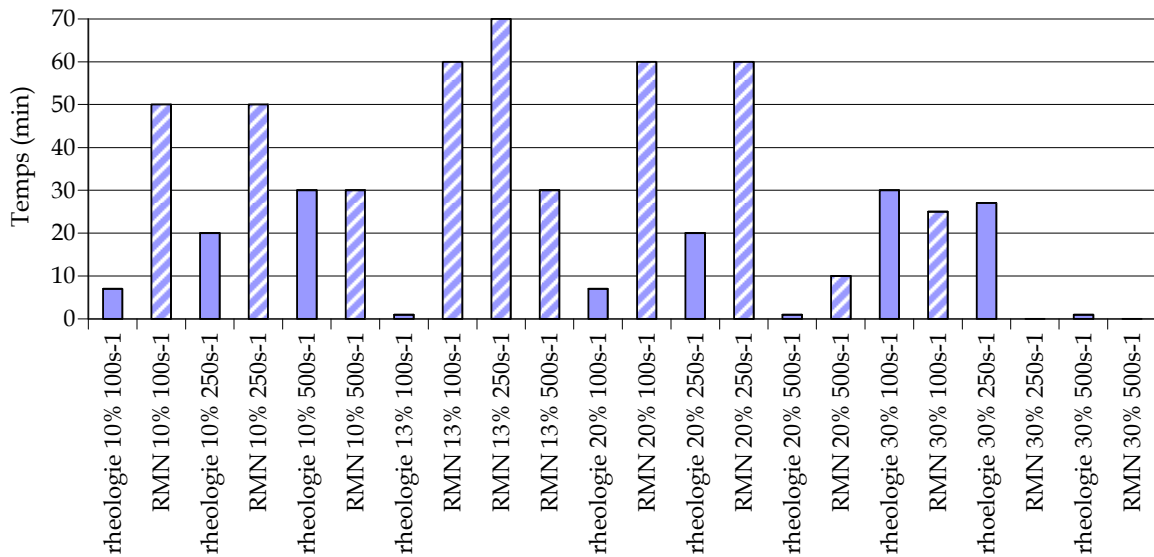


Figure III. 29 : Temps de latence : comparaison t_i RMN et t_a rhéologie pour les hydrates de Fréon

D'après la Figure III. 29, le temps d'induction détecté en RMN est systématiquement plus grand que le temps d'apparition détecté en rhéologie, ce qui signifie que la cristallisation débute après l'agglomération. Théoriquement, ceci n'est pas possible car c'est la cristallisation, le fait que la goutte d'eau devienne solide, qui mène à l'agglomération. On peut donc émettre l'hypothèse que la RMN détecte tardivement la cristallisation (au mieux en même temps que le rhéomètre). Cette observation peut être le signe qu'une interface fine d'hydrate (non détectée par la RMN) rigidifie la goutte et conduise à l'agglomération.

III.2.2.2 Temps de cristallisation des gouttes d'eau en particules d'hydrate et temps d'agglomération

➤ *Temps de cristallisation Δt_{crist} des gouttes d'eau en particules d'hydrate*

Le temps de cristallisation Δt_{crist} des gouttes d'eau en particules d'hydrate est présenté dans l'histogramme de la Figure III. 30.

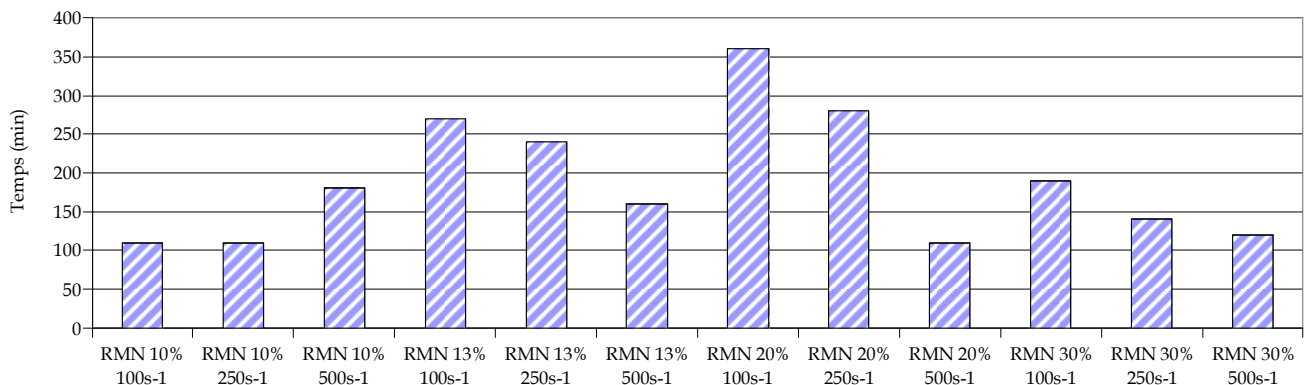


Figure III. 30 : Temps de cristallisation Δt_{crist} (RMN) pour la formation d'hydrate de Fréon

Un effet très modéré de la fraction massique en eau sur Δt_{crist} est observé. Il est un peu plus appuyé pour le cisaillement.

Le système XFA a la même interface que le système XDA. Donc théoriquement, les gouttes d'eau devraient être également davantage considérées comme des réacteurs indépendants car l'asphalte, à son seuil de floculation, les protège au maximum ce qui conduirait à une cristallisation indépendante de la fraction volumique et du cisaillement. Or elle semble en dépendre (plus que pour le système XDA). Ceci peut être expliqué par le fait que le Fréon doit aller dans l'eau pour former des hydrates (contrairement au système XDA qui n'a pas besoin de transfert de matière pour former de la glace). Ce transfert ralentit donc la cristallisation individuelle et la cristallisation par contact est favorisée.

Le suivi de la conversion de l'eau en cristaux d'hydrate est représenté sur la Figure III. 31 :

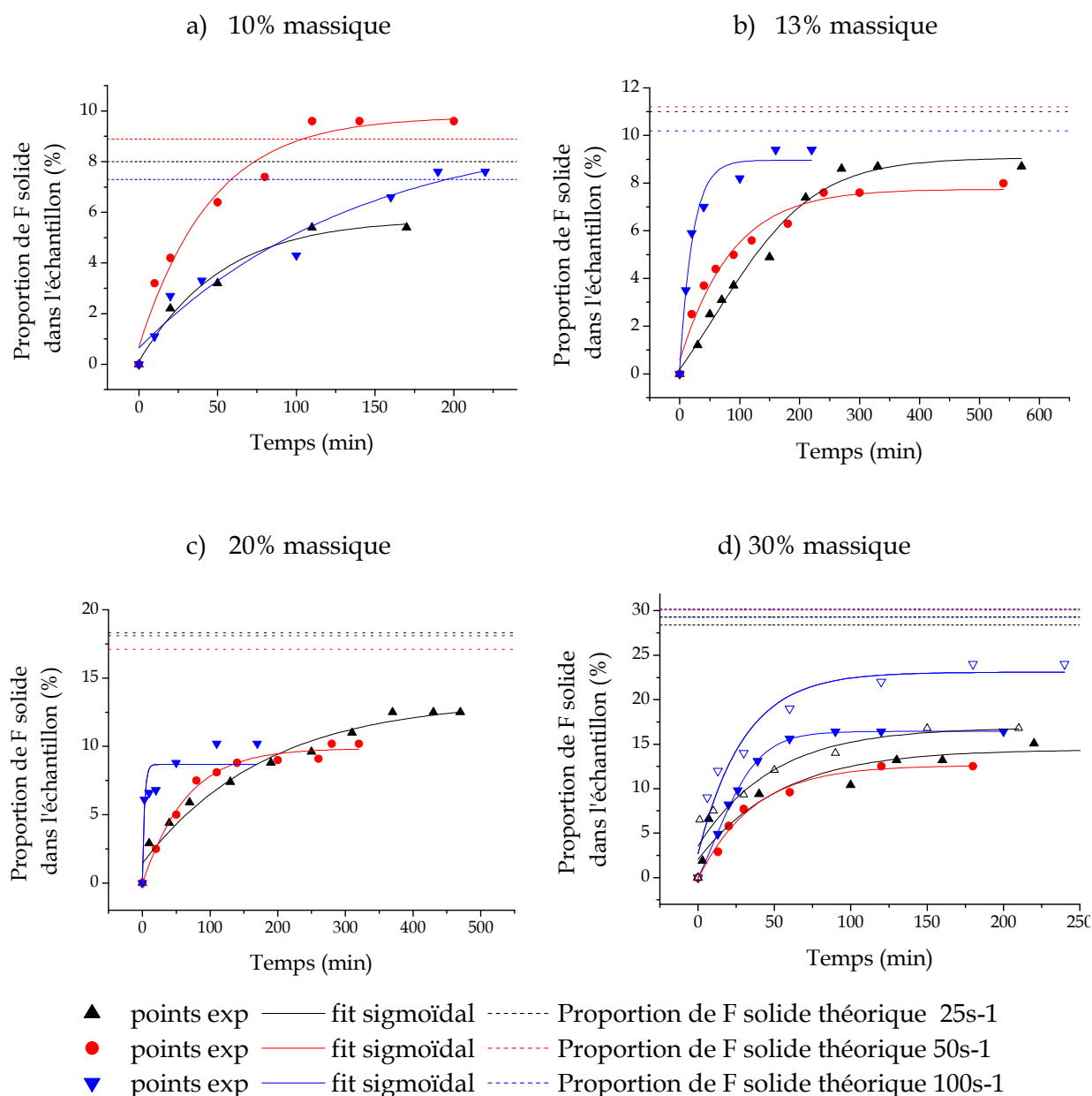


Figure III. 31 : Évolution de la conversion des F liquides introduits en F solides pour les émulsions XFA : a) 10% eau, b) 13% eau, c) 20% eau et d) 30% eau

Pour établir un temps $\frac{1}{2}$ de formation d'hydrate, l'asymptote des courbes ajustées est utilisée car toute l'eau n'est pas convertie en hydrate. De plus, la comparaison en fonction de la teneur en eau est compliquée avec nos seuls résultats puisque les stœchiométries Fréon/eau ne sont pas les mêmes et ce facteur régit principalement la conversion et donc le temps $\frac{1}{2}$ de conversion.

Pour les particules d'hydrates, les temps $\frac{1}{2}$ sont présentés sur la Figure III. 32 ci-dessous. Contrairement aux résultats obtenus pour la glace, la loi de dépendance du temps $\frac{1}{2}$ en fonction de $\Phi^{-1/3}$ n'apparaît pas clairement. Ceci peut être expliqué par l'excès de Fréon par rapport à l'eau qui varie. En effet, aux petites valeurs de Φ , les temps $\frac{1}{2}$ sont courts. Or à ces valeurs, les proportions Fréon / eau sont les plus grandes et donc la cristallisation est favorisée par la sursaturation plus élevée, c'est pourquoi on n'observe pas des temps longs comme pour le cas de la glace XDA.

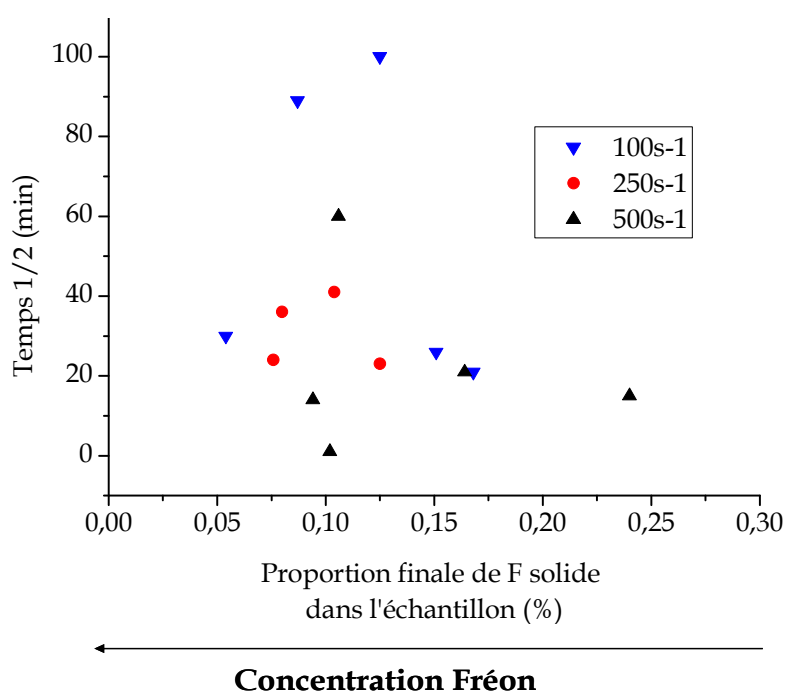


Figure III. 32 : Temps $\frac{1}{2}$ en fonction de la proportion finale de F solide dans l'échantillon pour les émulsions XFA

Dans ce système, le contrôle de la physico-chimie de l'interface a été privilégié par rapport à celui de la concentration en Fréon : la force motrice est différente pour chaque fraction volumique en eau. Il est donc difficile de discuter et d'analyser les résultats expérimentaux d'un point de vue cinétique de cristallisation et dépendance à la fraction volumique en eau pour les hydrates de Fréon. Cependant, à partir d'une proportion finale de F supérieur à 15% ce qui correspond à une fraction massique en eau supérieure à 10%, le temps $\frac{1}{2}$ devient stable.

➤ Temps d'agglomération Δt_{aggl} des particules d'hydrate

Les temps d'agglomération sont étudiés en fonction de la fraction massique en eau, du cisaillement et du sous refroidissement. Les résultats sont récapitulés dans les Tableau III. 5, Tableau III. 6, Tableau III. 7, Tableau III. 8 et Tableau III. 9 :

Fraction massique en eau	$\Delta t_{\text{aggl}}/\text{min}$
0.05	150
0.07	90
0.1	60
0.3	30

Tableau III. 5 : Temps d'agglomération Δt_{aggl} obtenus à -5°C et 250 s^{-1} en rhéologie

Fraction massique en eau	$\Delta t_{\text{aggl}}/\text{min}$
0.15	60
0.15	90
0.2	10
0.2	30
0.3	5

Tableau III. 6 : Temps d'agglomération Δt_{aggl} obtenus à -5°C et 100 s^{-1} en rhéologie

Cisaillement $/\text{s}^{-1}$	$\Delta t_{\text{aggl}}/\text{min}$
100	10
250	30
500	5

Tableau III. 7 : Temps d'agglomération Δt_{aggl} obtenus à -5°C avec une fraction massique en eau de 30% en rhéologie

Cisaillement $/\text{s}^{-1}$	$\Delta t_{\text{aggl}}/\text{min}$
100	600
250	60
500	40

Tableau III. 8 : Temps d'agglomération Δt_{aggl} obtenus à -5°C avec une fraction massique en eau de 10% en rhéologie

Température $/^{\circ}\text{C}$	$\Delta t_{\text{aggl}}/\text{min}$
1	10
-2	10
-5	30

Tableau III. 9 : Temps d'agglomération Δt_{aggl} obtenus à 250 s^{-1} avec une fraction massique en eau de 10% en rhéologie

Plus la quantité d'eau est importante, plus le temps d'agglomération Δt_{aggl} est faible. Il existe une forte relation entre le cisaillement et le temps d'agglomération : plus le cisaillement est important et plus le temps d'agglomération est court. La température de travail ne semble pas avoir une influence significative sur le temps d'agglomération contrairement au temps d'induction. Une fois la cristallisation amorcée, elle se déroule pendant le même temps aux températures de travail testées.

➤ **Comparaison des temps de cristallisation Δt_{crist} et d'agglomération Δt_{aggl}**

L'histogramme de la Figure III. 33 permet de comparer les valeurs entre les temps de cristallisation obtenus par RMN et les temps d'agglomération obtenus par rhéologie.

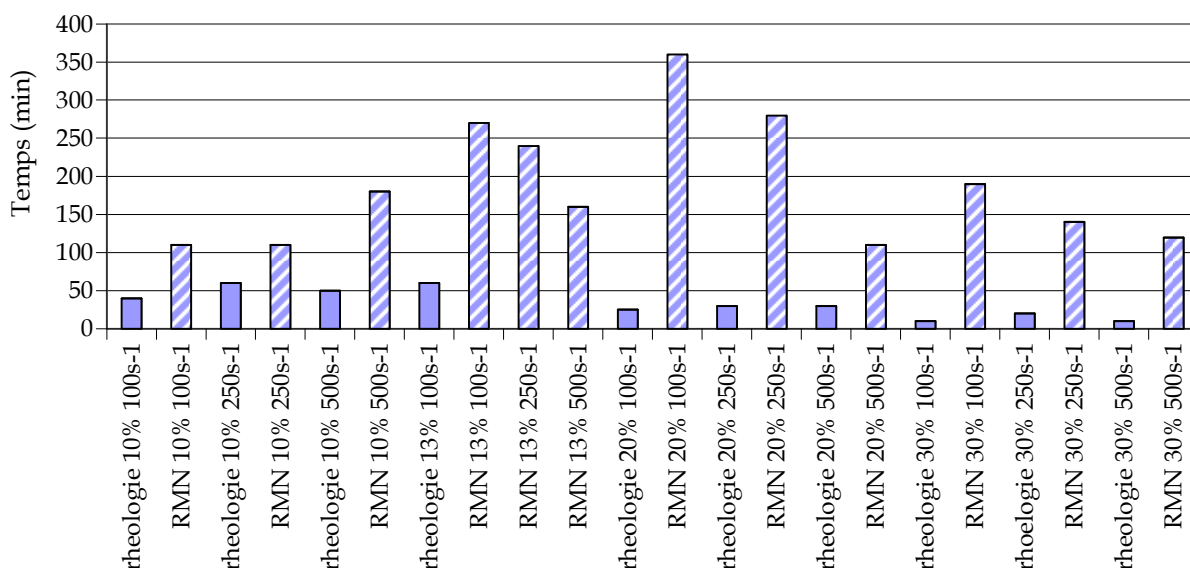


Figure III. 33 : Temps de cristallisation Δt_{crist} (RMN) et temps d'agglomération Δt_{aggl} (rhéologie) pour la formation d'hydrate de Fréon

Une différence remarquable entre les temps issus des 2 méthodes est notée. En effet, le temps de cristallisation est systématiquement plus long que celui d'agglomération. Ceci confirme l'hypothèse émise ci-dessus sur le temps de latence : la cristallisation continue d'avoir lieu alors que l'agglomération est terminée (cf. III.2.2.1). En effet, ceci peut être le signe qu'une interface fine d'hydrate (non détectée par la RMN) rigidifie la goutte et conduise à l'agglomération. Puis, la cristallisation peut continuer alors que l'agglomération est stabilisée.

III.2.2.3 Détermination de la taille des agrégats par RMN

En RMN, les temps de relaxation T_2 mesurés dans un échantillon contenant des particules solides et un liquide grâce à la méthode CPMG et le phénomène de relaxation à l'interface liquide/solide permettent d'avoir une information sur la surface spécifique de l'interface solide/liquide et ainsi sur la taille des agrégats de particules d'hydrates. Le principe de cette méthode est expliqué dans le chapitre II.2.2.2 et est basé sur la relation :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^b} + S_0 z \rho_l \left(\frac{1}{T_2^{liée}} - \frac{1}{T_2^b} \right) c \quad (\text{III. 3})$$

D'après la relation (II.13), la pente de $1/T_2=f(c)$ permet d'accéder au temps de relaxation de la couche de fluor liée à l'hydrate (si celui-ci est très différent du temps de relaxation du fluor liquide) et ainsi à surface des hydrates. Or, T_2 du Fréon seul ($=T_2^b$) est estimé à 600 ms et T_2 du Fréon en présence d'hydrate ($=T_2^{liq}$) oscille entre 550 et 650 ms (pour les quantités de Fréon introduites ci-dessus). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur ce qui montre bien que l'échange dans ce cas n'est pas mesurable ; en effet, les temps de relaxation en

fonction de la quantité d'hydrates formés sont trop proches. La valeur de la pente étant $S_0 \rho_w (1/T_2^{\text{liée}} - 1/T_2^b)$, deux hypothèses sont possibles :

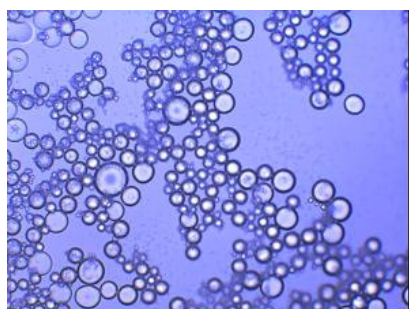
- soit la surface spécifique S_0 est trop faible. La quantité d'hydrates est insuffisante ou les hydrates sont trop agrégés
- soit $T_2^{\text{liée}}$ est trop proche de la valeur de T_2^b

Cette méthode, qui avait été validée dans le cas des particules de Latex, ne permet pas dans le cas des particules d'hydrate de Fréon de remonter à une structure d'agrégat. Nous allons donc essayer d'y parvenir avec les mesures de rhéologie exposées dans le paragraphe III.4.

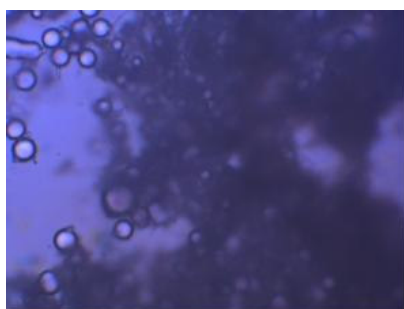
III.2.2.4 Observation de la transformation des gouttes d'eau en hydrate par microscopie optique

La formation et l'agglomération des particules d'hydrate de Fréon ont été observées par microscopie optique à l'aide de la cellule étanche réalisée dans ce but à l'IFP. Ces observations sont réalisées en statique. La température de travail doit être diminuée (-40°C), comme en DSC, afin d'accélérer le phénomène de cristallisation. En abaissant la température jusqu'à -40°C il se forme à la fois des hydrates et de la glace ce qui est bien observé dans les clichés ci-dessous.

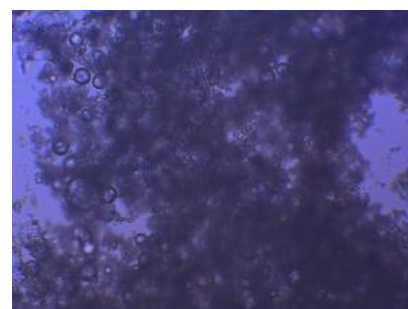
L'émulsion observée contient 30% d'eau en masse. Les prélèvements pour l'observation sont plutôt réalisés dans la partie inférieure (là où la phase continue est dominante) afin que les gouttes d'eau soient diluées et que l'observation soit plus facile.



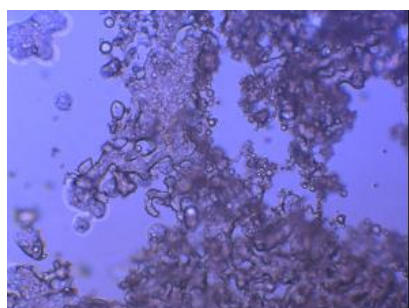
a) 10°C



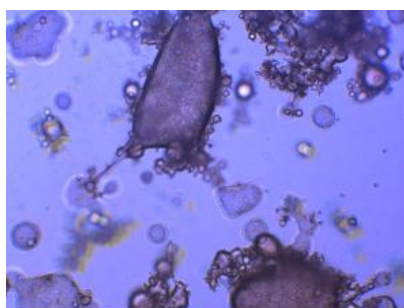
b) -40°C



c) -1°C



e) 6°C



f) 7°C

Figure III. 34 : Emulsion XFA 30% d'eau en masse observée par microscopie optique

D'après les clichés de microscopie optique de la Figure III. 34, il est observé un changement à la fusion des cristaux traduite par la coalescence des gouttes à 6.5°C qui correspond à la fusion des grains d'hydrate.

Ces observations confirment les résultats obtenus en DSC de la figure III. 25 qui mettent en évidence un pic exothermique de fusion à 6.5°C qui correspond à la dissociation des hydrates de Fréon.

Une étude sous microscope équipé d'un analyseur RAMAN visible et UV a été réalisée afin de confirmer nos informations qualitatives par des données quantitatives et de localiser la glace et l'hydrate et l'eau liquide qu'il reste après cristallisation. Cette étude a été menée dans le laboratoire de **Physique des Lasers Atomes et Molécules (PhLAM)**.

Un premier essai avec le RAMAN visible a échoué car les asphaltènes contenus dans les émulsions fluorescent dans le visible, rendant la visualisation impossible. Des essais en RAMAN UV ont été ensuite tentés. La fluorescence des asphaltènes a été limitée mais la faible résolution de la technique n'a pas permis de localiser avec précision eau, glace et hydrate. Par conséquent, pour des raisons de faible sensibilité et de produits non adaptés à cette technique, aucun résultat significatif n'a pu être extrait de cette campagne de manipulation.

III.3 Étude rhéologique des suspensions de glace et d'hydrate

Rappelons brièvement le mode opératoire pour l'étude rhéologique :

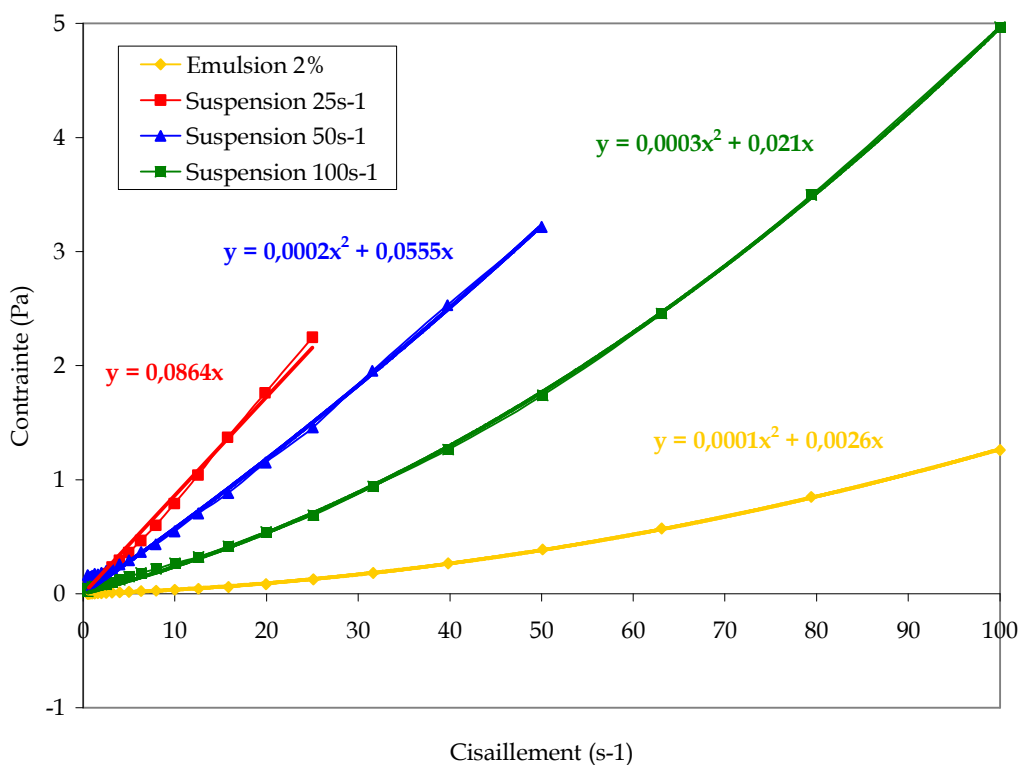
- Descente en température de la température ambiante à -7°C (pour la glace) et -5°C (pour les hydrates) à un cisaillement constant $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} ou 100s^{-1}
- Deux rhéogrammes (en rhéologie uniquement): un aller en cisaillement balayant l'intervalle $[\dot{\gamma}; 0]$ et un retour en cisaillement balayant l'intervalle $[0; \dot{\gamma}]$ avec $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} ou 100s^{-1} selon les échantillons.
- Une isotherme à -7°C sous cisaillement constant pendant la phase de cristallisation
- Deux rhéogrammes (en rhéologie uniquement): un aller en cisaillement balayant l'intervalle $[\dot{\gamma}; 0]$ et un retour en cisaillement balayant l'intervalle $[0; \dot{\gamma}]$ avec $\dot{\gamma} = 25\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} ou 100s^{-1} selon les échantillons.
- Une remontée en température de -7°C (pour la glace) et -5°C (pour les hydrates) jusqu'à 20°C pour dissocier les cristaux de glace et d'hydrate

III.3.1 Caractérisations rhéologiques des systèmes

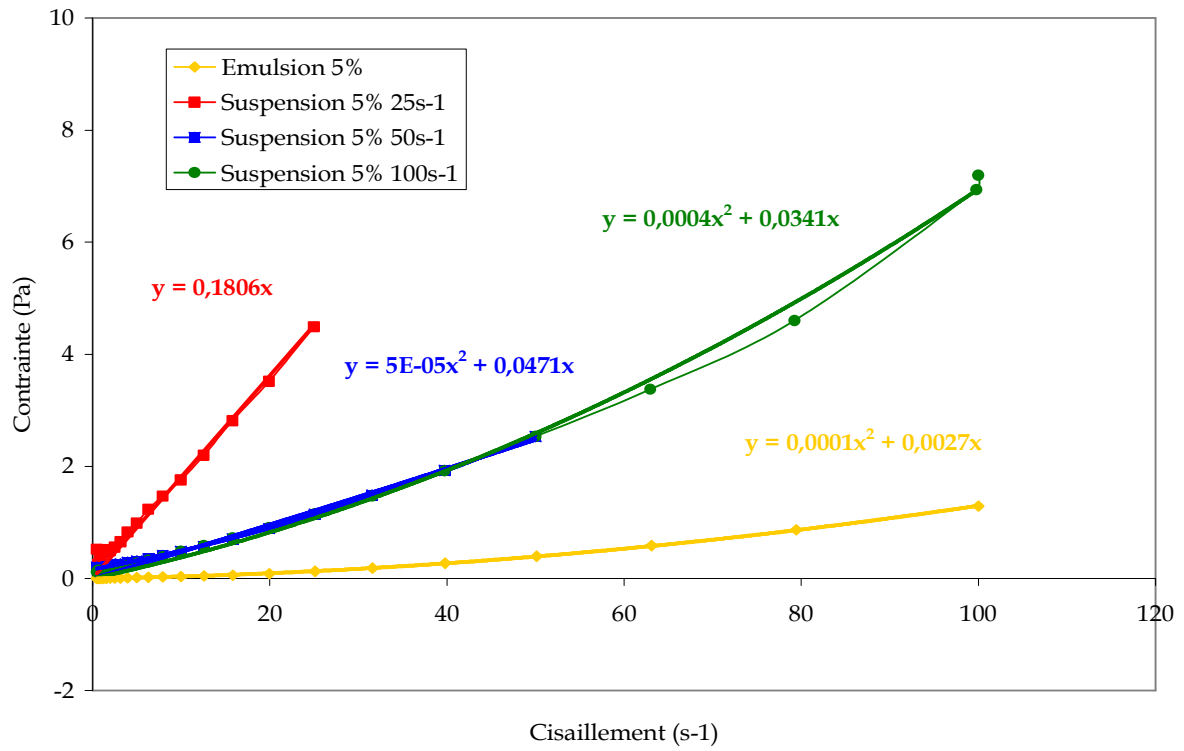
Les caractérisations rhéologiques des étapes b et d sont présentées comme la contrainte en Pa en fonction du cisaillement en s^{-1} . Sur les Figure III. 35, Figure III. 36 et Figure III. 37 sont présentés les différents rhéogrammes pour les 3 systèmes XA, XDA et XFA avant et après cristallisation.

III.3.1.1 Les suspensions de glace dans le système XA

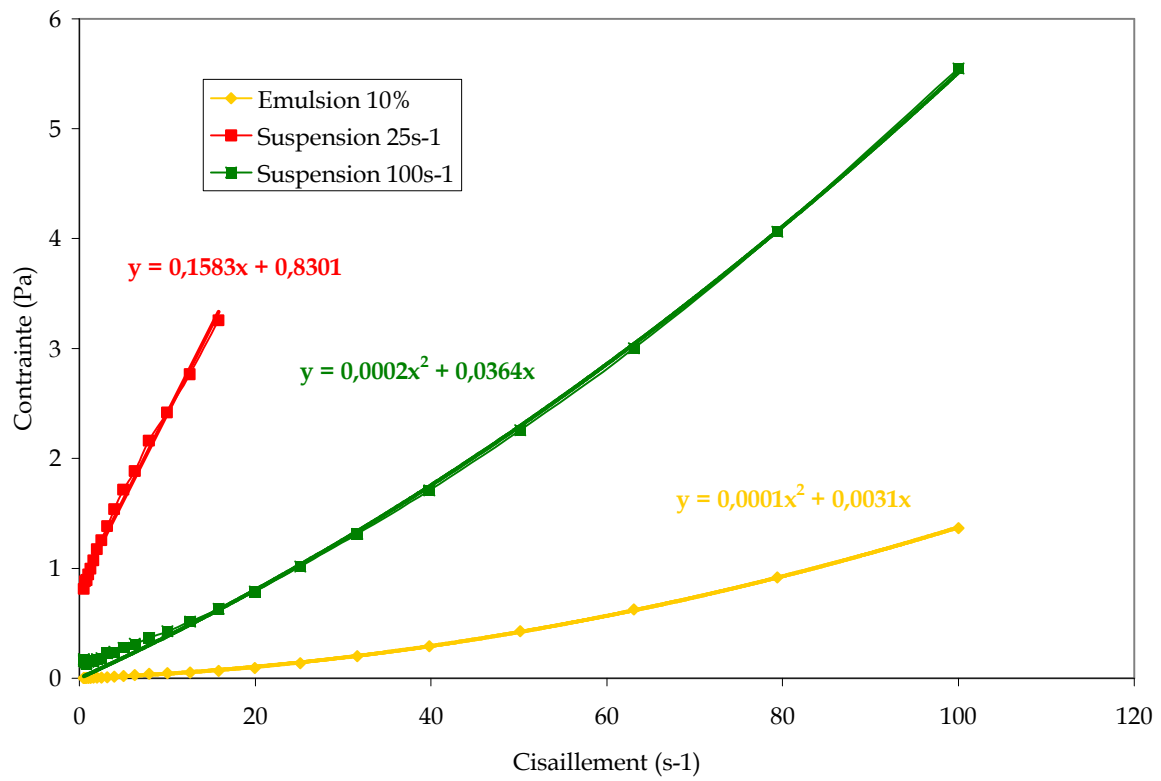
a) 2%



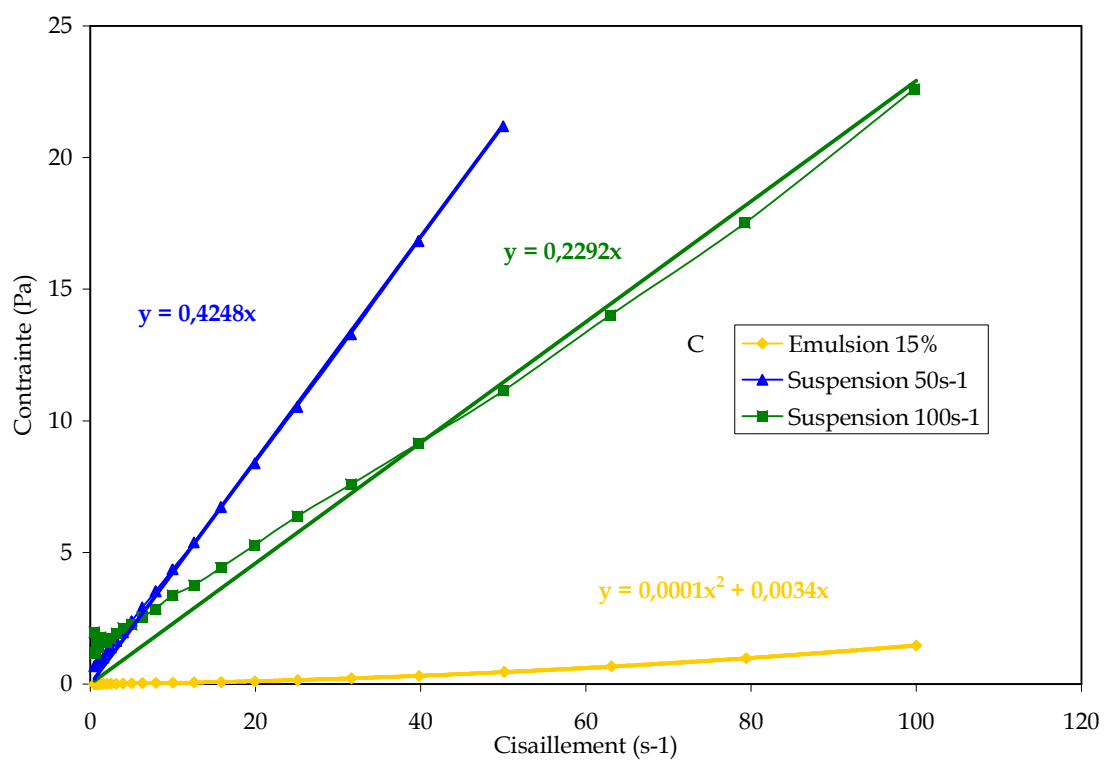
b) 5%



c) 10%



d) 15%



e) 30%

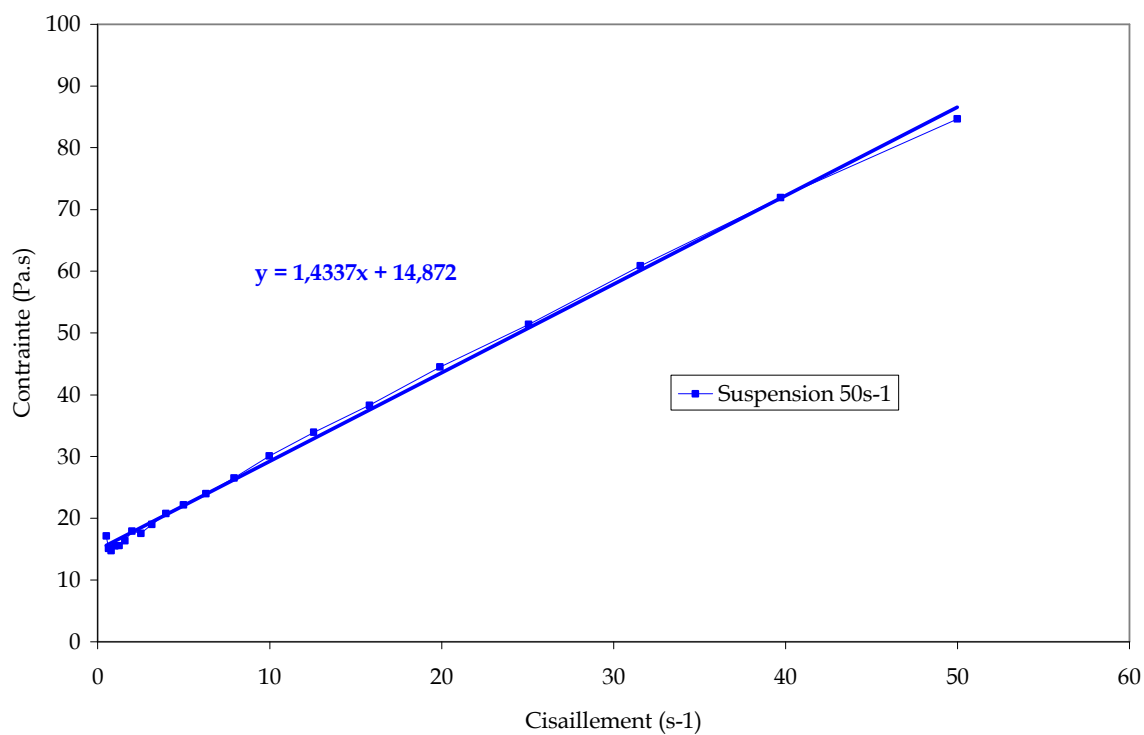
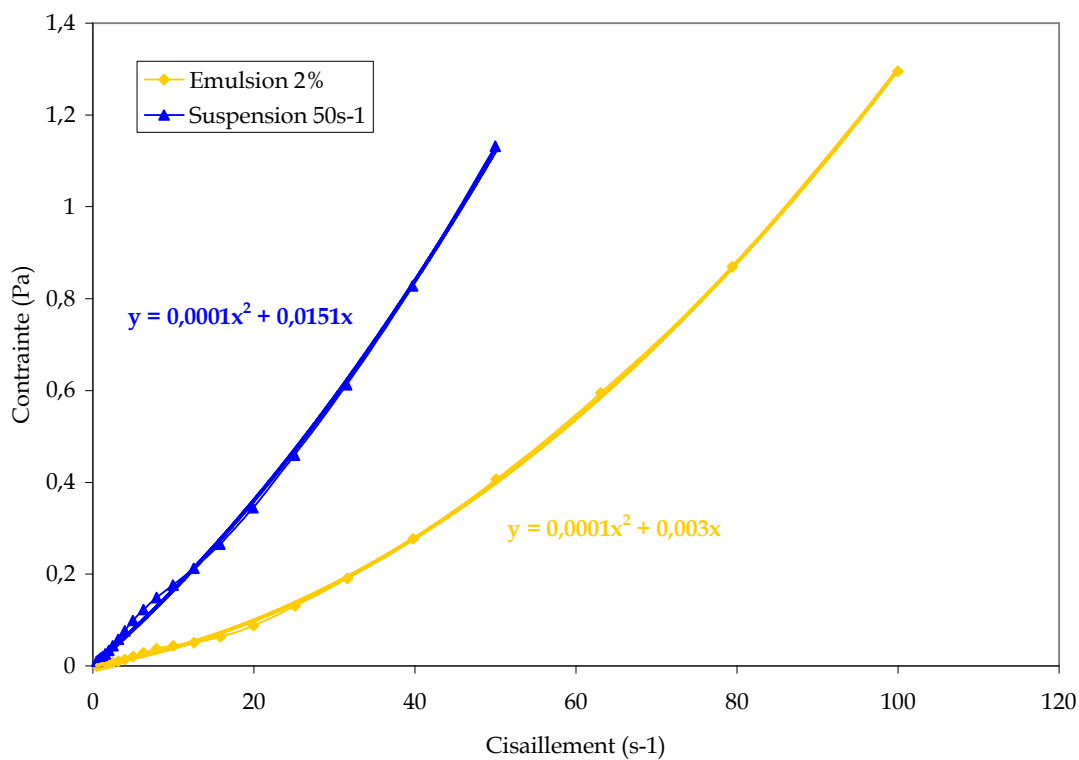


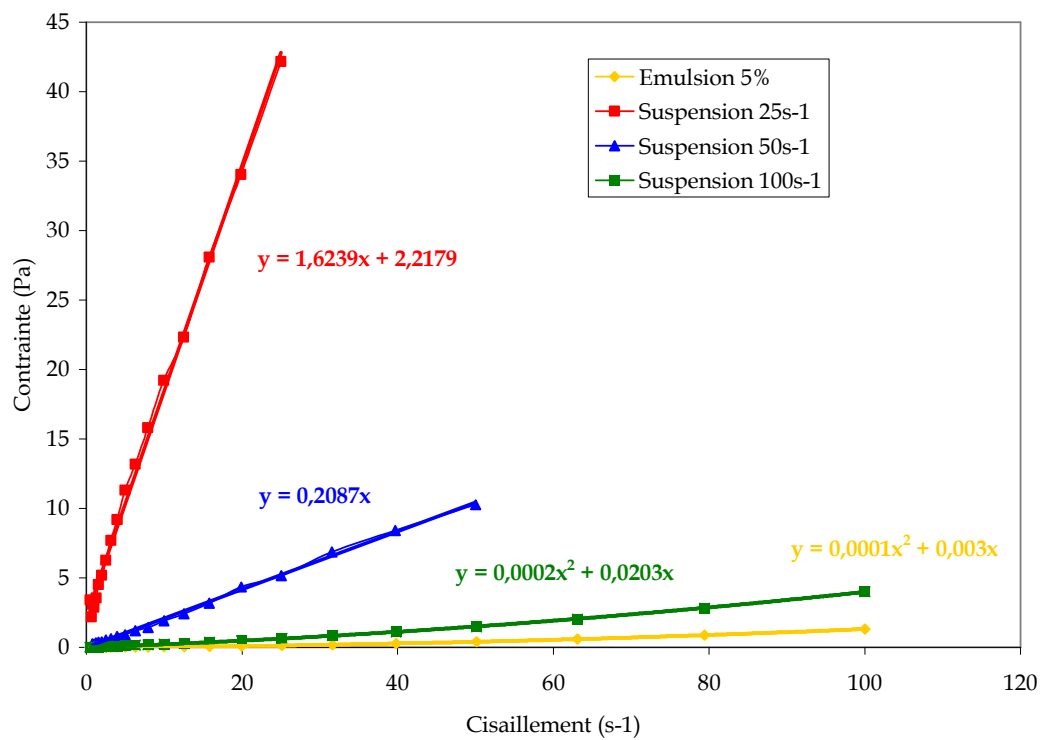
Figure III. 35 : Rhéogrammes des différentes émulsions et suspensions XA : a) 2% eau, b) 5% eau, c) 10% eau, d) 15% eau et e) 30% eau en masse

III.3.1.2 Les suspensions de glace dans le système XDA

a) 2%



b) 5%



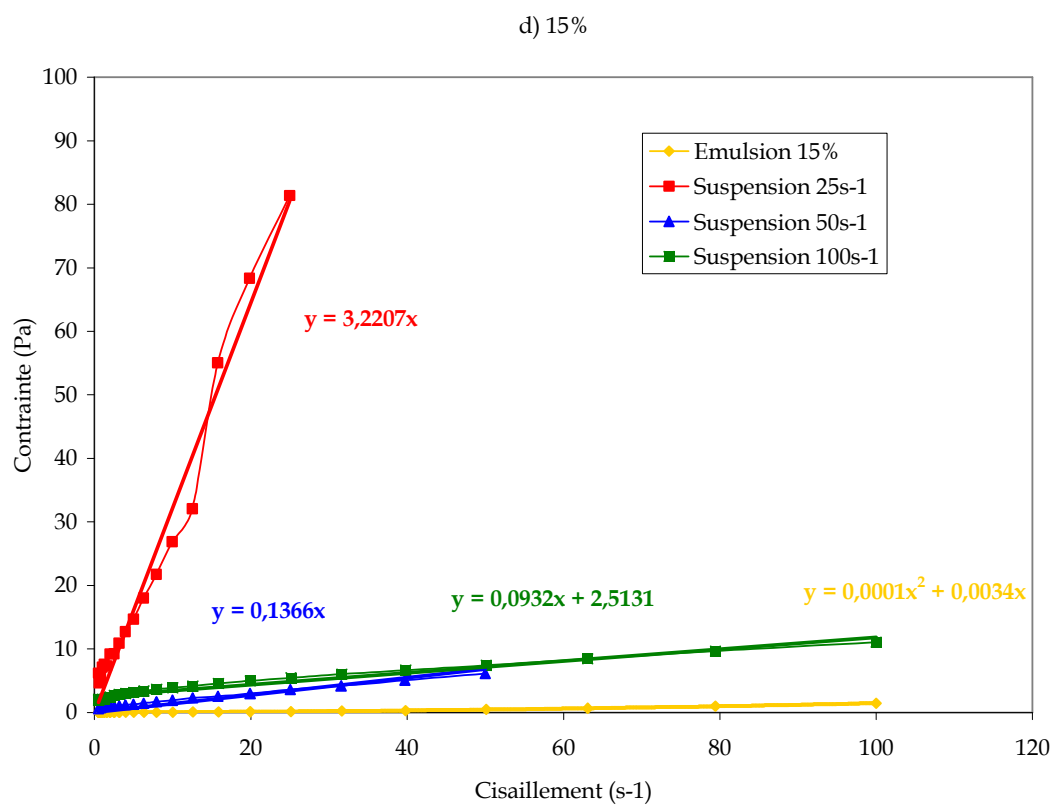
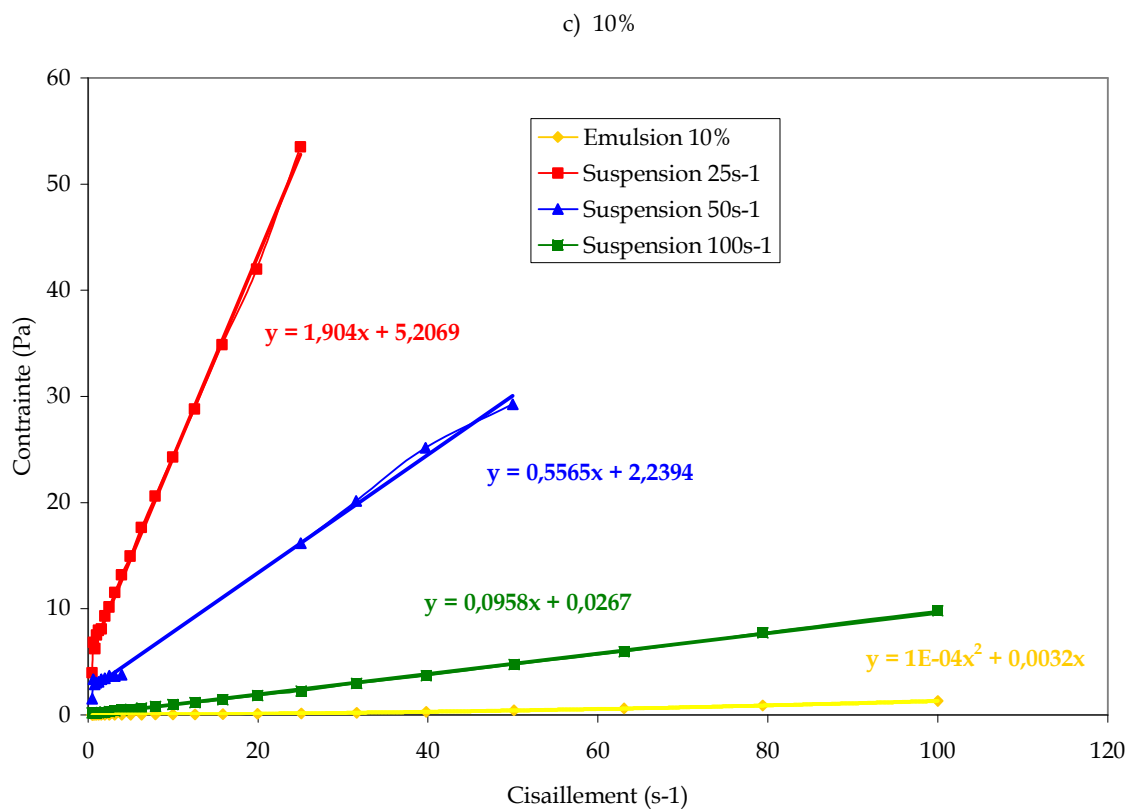
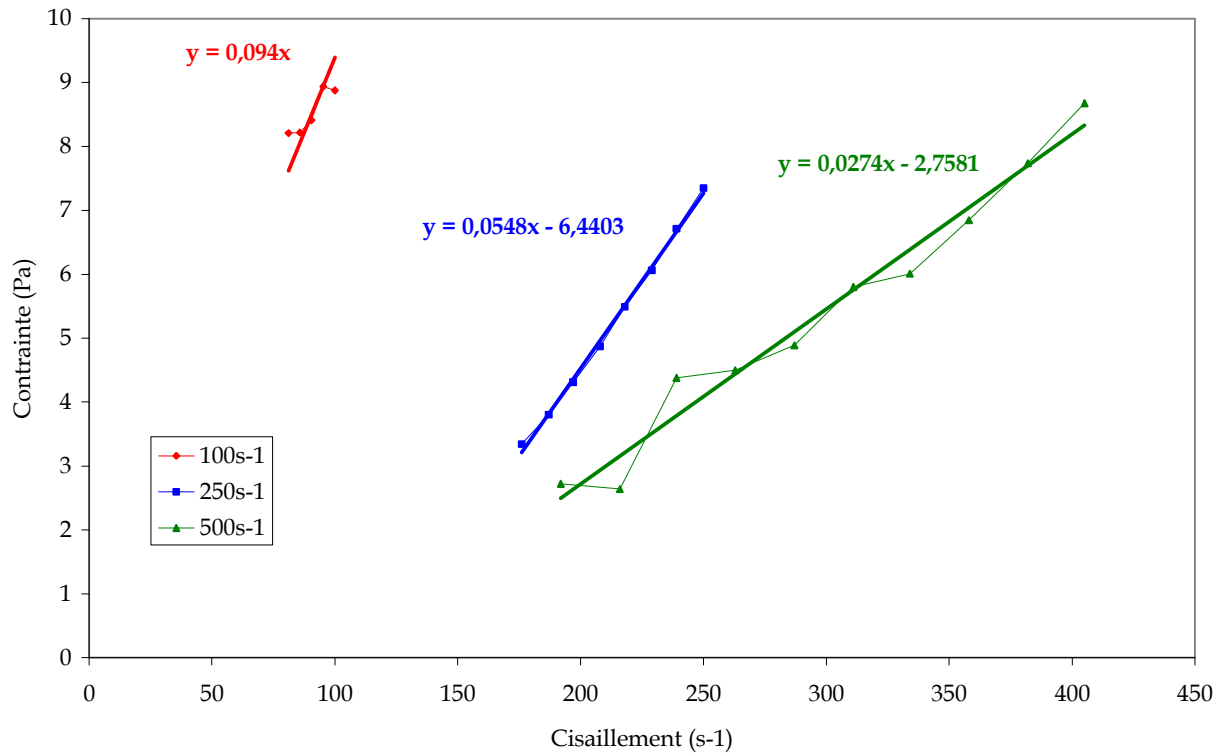


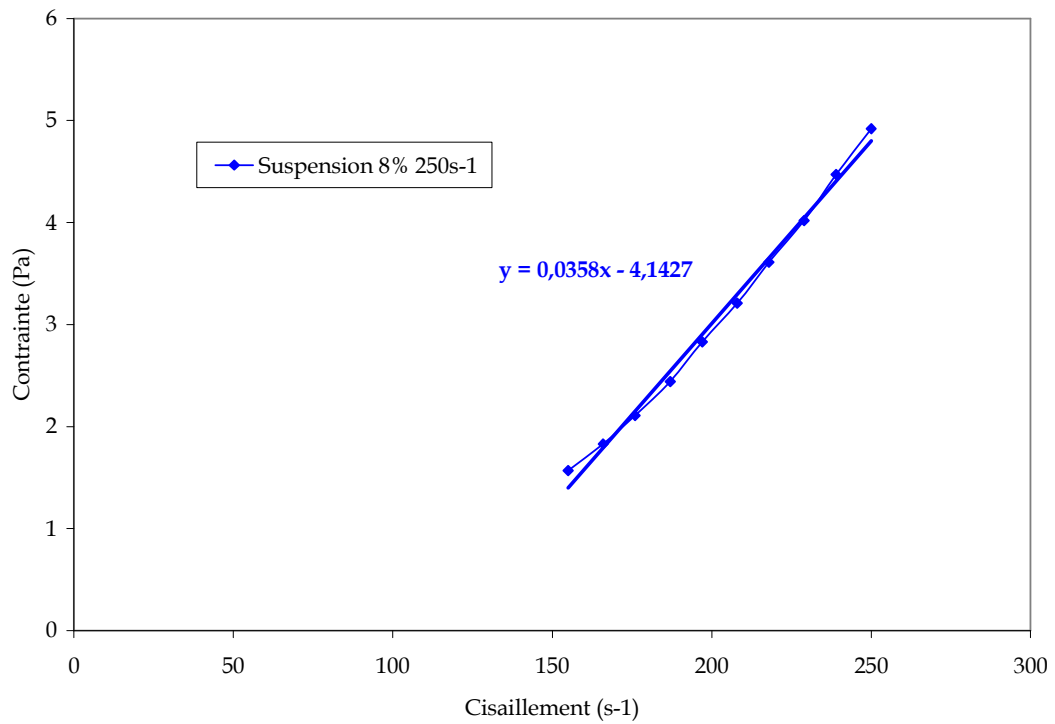
Figure III. 36 : Rhéogrammes des différentes émulsions et suspensions XDA : a) 2% eau, b) 5% eau, c) 10% eau et d) 15% eau en masse

III.3.1.3 Les suspensions d'hydrates dans le système XFA

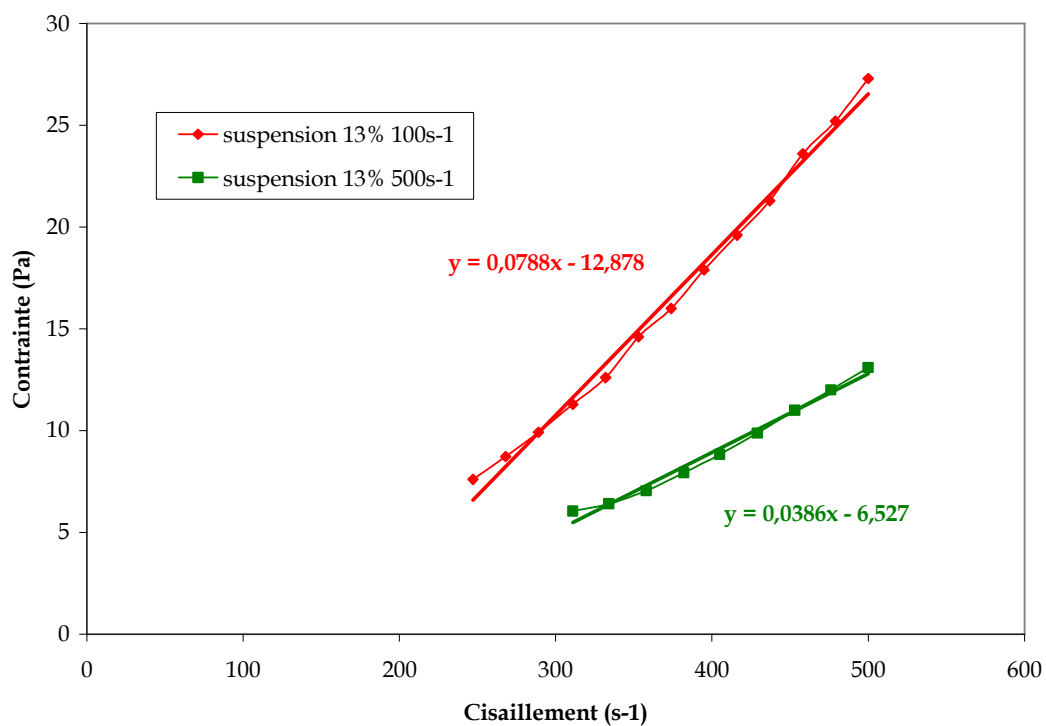
a) 5%



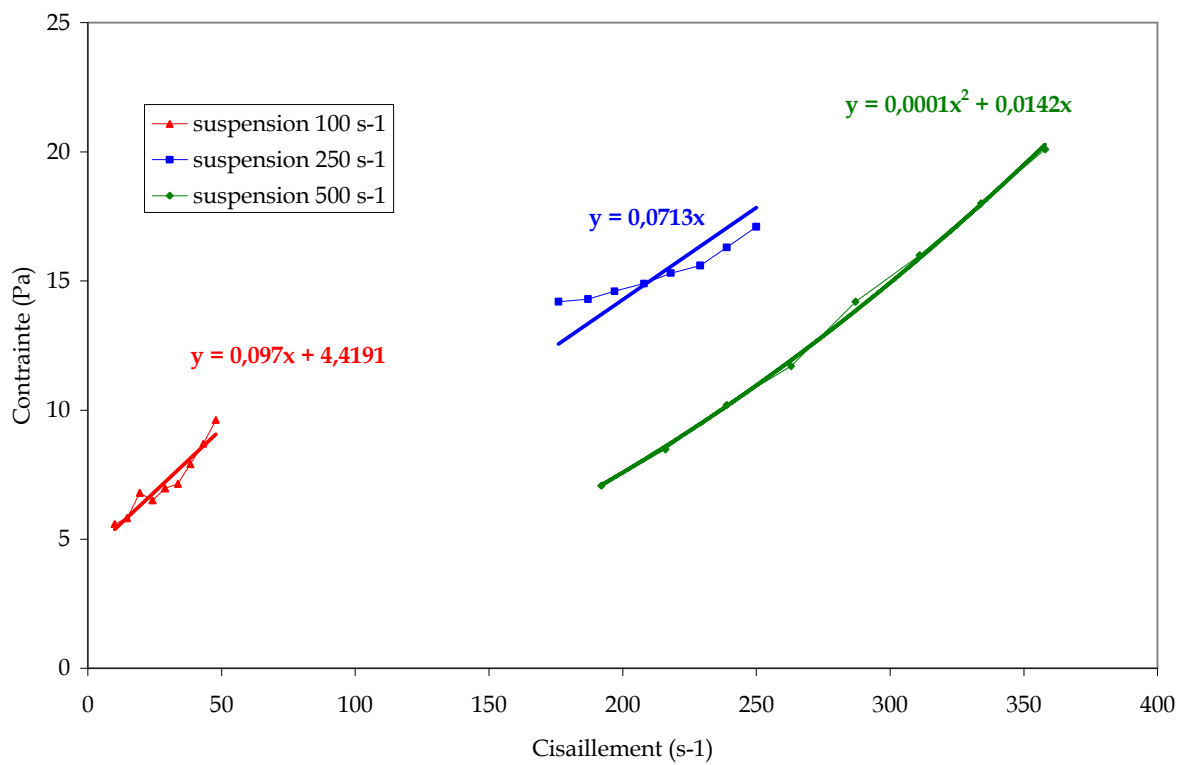
b) 8%



c) 13%



b) 15%



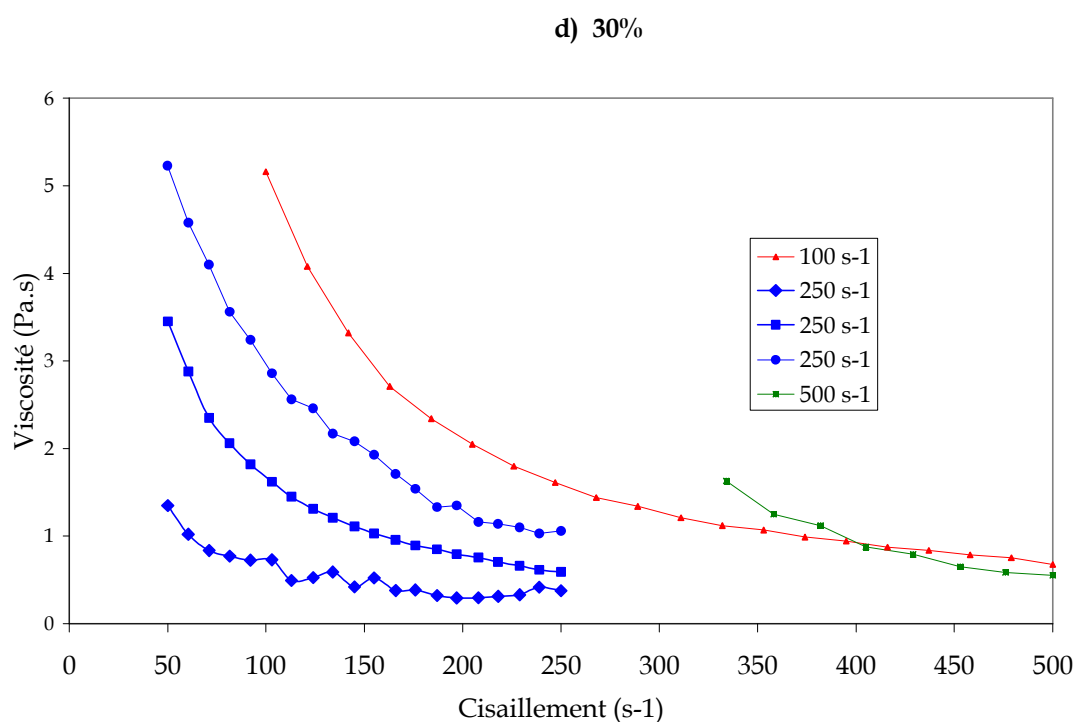
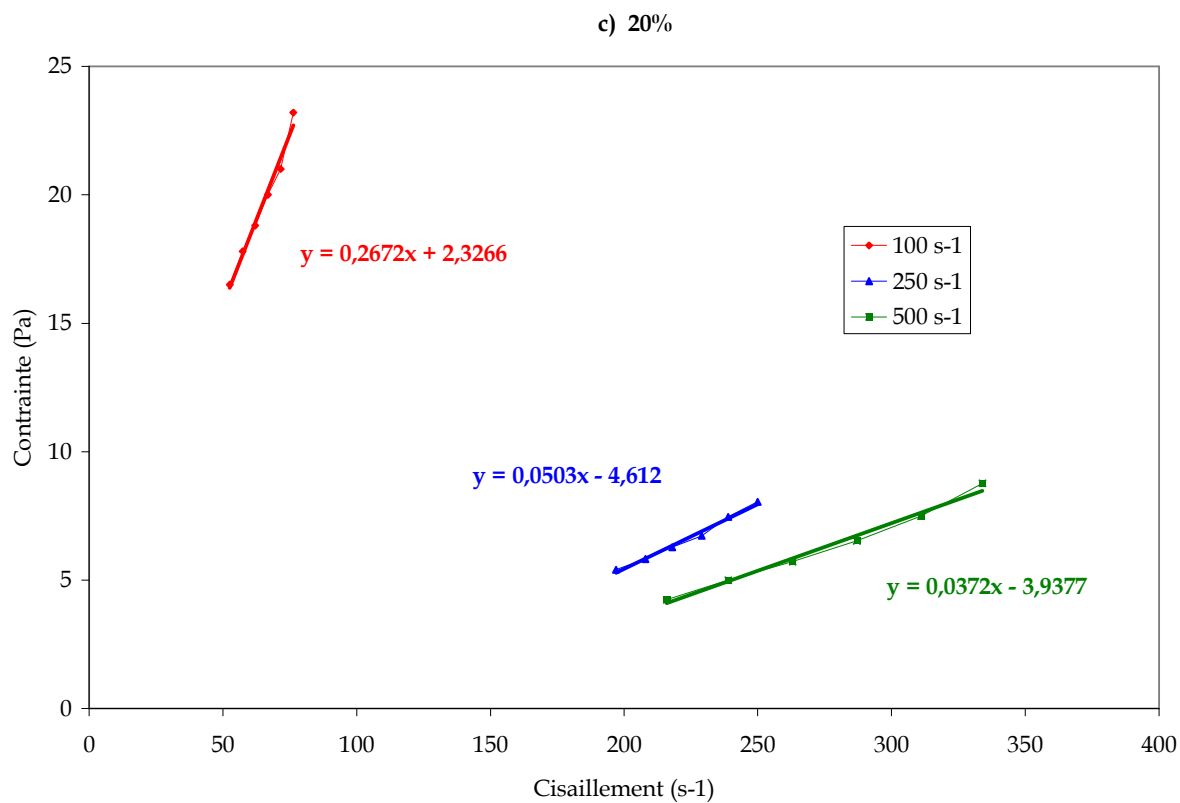


Figure III. 37 : Rhéogrammes des différentes émulsions et suspensions XFA : a) 5% eau, b) 15% eau, c) 20% eau et d) 30% eau en masse

III.3.1.4 Interprétations et limitations

➤ Interprétations des rhéogrammes

Les pentes de ces courbes permettent d'accéder à la valeur de la viscosité des émulsions de départ et des suspensions après cristallisation dans le cas d'une suspension newtonienne. C'est le cas dans la plupart des suspensions quels que soient la fraction volumique en eau et le cisaillement pour les suspensions de glace XA et XDA, ainsi que pour le système XFA quand la fraction massique en eau est inférieure ou égale à 20%.

En ce qui concerne les suspensions d'hydrates pour les fractions volumiques de 30%, toutes les suspensions présentent des rhéogrammes rhéofluidifiants. Ceci témoigne d'une agglomération réversible, indiquant la présence de gouttes d'eau dans le système. Cette observation est faite en RMN où la conversion de l'eau liquide en hydrate est suivie : pour les échantillons de 30%, toute l'eau n'est pas transformée en hydrate, il reste de l'eau liquide dans le système.

Pour les suspensions d'hydrate contenant 30% d'eau, la valeur de la viscosité n'est pas tirée des rhéogrammes mais du palier de cristallisation quand la suspension est à l'équilibre.

➤ Limitations de la mesure

Pour les trois systèmes (XA, XDA et XFA), dans les cas où les valeurs des viscosités mesurées sont faibles, les rhéogrammes représentent plutôt des suspensions rhéoépassissantes. De plus, plus les viscosités sont faibles et plus la déviation du comportement newtonien est importante. Ceci est probablement dû à l'apparition d'instabilités dans l'écoulement conduisant à l'impossibilité d'établir un cylindre de Couette virtuel bien défini. Ces rhéogrammes peuvent être ajustés par l'équation quadratique de la forme :

$$\tau = a \dot{\gamma} + b \dot{\gamma}^2 \quad (\text{III. 4})$$

où a représente la viscosité et b l'artefact de mesure correspondant à la turbulence.

La turbulence n'est pas due à un haut nombre de Reynolds mais à la géométrie elle-même. Les valeurs du terme de viscosité a et de la turbulence associée à l'hélice b pour l'huile étalon ASTM S60, évaluées avec une géométrie Couette équivalent de 9.75 mm de rayon, sont récapitulées dans le Tableau III. 10.

Température (°C)	Viscosité donnée (mPa.s)	b	viscosité mesurée a (mPa.s)	R ²	Erreur relative (%)
20	143.8	5.10 ⁻⁵	140.6	0.99994	2.2
25	105.9	5.10 ⁻⁵	105.1	0.99996	0.8
40	47.53	8.10 ⁻⁵	41.5	0.99957	13
50	30.28	9.10 ⁻⁵	23.9	0.99937	21
80	10.66	8.10 ⁻⁵	3.8	0.99955	64

Tableau III. 10 : Comparaison des viscosités vraies et mesurées en utilisant une géométrie type hélice de 9.75 mm de rayon Couette équivalent

Certaines caractérisations rhéologiques ont abouti à des problèmes d'interprétations. Par exemple, dans certains cas les rhéogrammes aller et retour ne sont pas superposables, ou alors des fluctuations de τ en fonction de $\dot{\gamma}$ sont observées. Ces problèmes sont dus à la

présence d'hétérogénéité dans certains échantillons qui peuvent, par exemple, être liés à de la sédimentation des particules au cours de la mesure. Dans ces cas, les mesures ont été écartées.

Pour les rhéogrammes des suspensions d'hydrate, seul un certain domaine de cisaillement est représenté car, souvent, aux bas cisaillements, le rhéomètre rencontrait des problèmes de frottement avec les roulements qui faussaient les valeurs des contraintes mesurées. De plus, pour le système XFA, on a remarqué dans certains cas une linéarité entre la contrainte et le taux de cisaillement, mais avec $\alpha < 0$ qui témoigne d'erreurs dues à l'appareillage (problème de roulements et donc de frottements parasites).

III.3.2 Dissociation des cristaux

Après que les cristaux ont cristallisé, se sont agglomérés et que la suspension a subi une caractérisation rhéologique, le système est réchauffé afin de vérifier quelle sorte de cristaux se sont formés (glace ou hydrate) et notamment de s'assurer que dans les suspensions d'hydrate, aucun grain de glace ne s'est formé, ou du moins aggloméré.

Pour tous les cas des systèmes glace : XA et XDA, la même allure de courbe est obtenue lors de la dissociation. Un exemple est présenté sur la Figure III. 38.

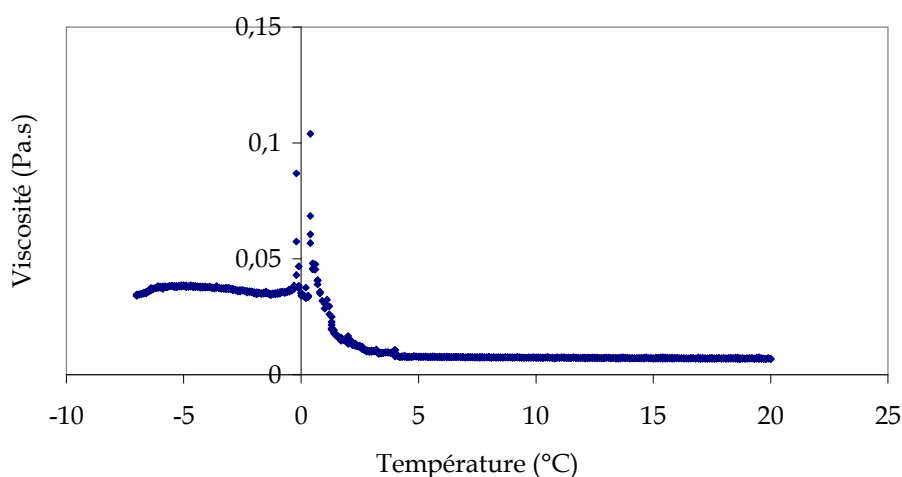


Figure III. 38 : Exemple de courbe de dissociation pour le système XA contenant 5% d'eau en masse soumis à un cisaillement de 50s⁻¹

Sur la Figure III. 38, un saut de viscosité est noté à 0°C, température de dissociation de la glace ce qui confirme bien que ce sont des cristaux de glace qui se sont formés.

Un exemple pour le système XFA est présenté sur la Figure III. 39.

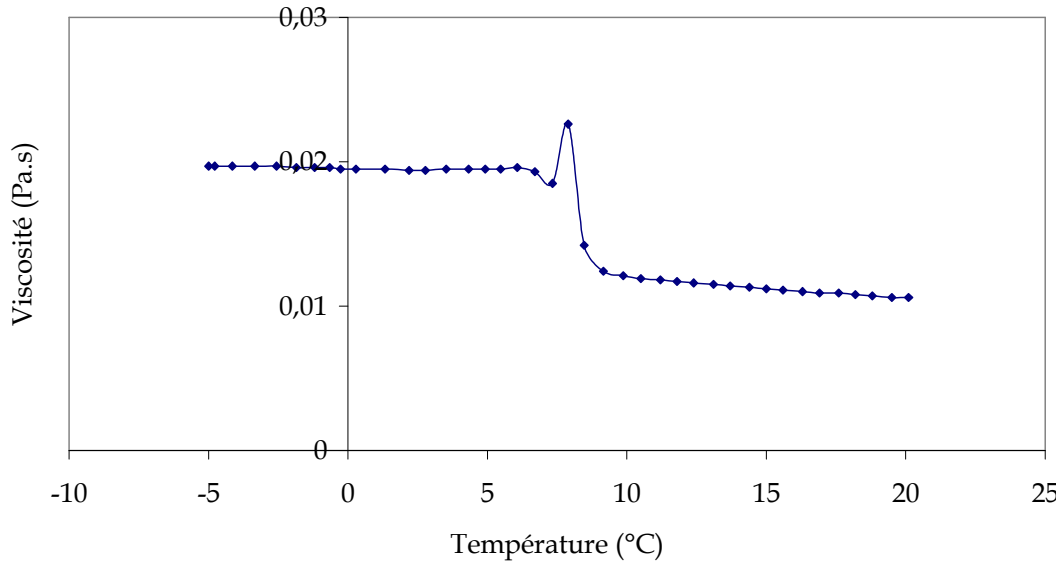


Figure III. 39 : Exemple de courbe de dissociation pour le système XFA contenant 7% d'eau en masse soumis à un cisaillement de $250s^{-1}$

Sur la Figure III. 39, le même saut de viscosité apparaît pour la suspension d'hydrate mais cette fois à une température d'environ $7^{\circ}C$, température de dissociation des hydrates de Fréon dans ces conditions de pression. Par contre, aucun changement de viscosité n'apparaît à $0^{\circ}C$ ce qui signifie bien que les gouttes d'eau ne se sont pas cristallisées en particules de glace dans ce système, ou du moins qu'elles ne se sont pas agglomérées. Les mesures de RMN confirment, de plus, que toute l'eau est convertie en hydrate dans ce cas (7% eau). Donc, seules des particules d'hydrate existent dans de telles suspensions ce qui permet d'étudier l'agglomération des particules d'hydrate uniquement.

Dans les deux cas, que cela soit pour le système glace Figure III. 38 ou pour le système hydrate Figure III. 39, une fois la température de dissociation des cristaux atteinte, une hausse brusque de la viscosité est observée. Ceci s'explique par le fait que les particules fondant d'abord à l'extérieur, font apparaître un film liquide autour d'elles ce qui réamorce le processus d'agglomération des particules: la suspension voit donc sa viscosité augmenter. Mais ce phénomène est de courte durée : dès que la température augmente un peu plus, la viscosité chute nettement jusqu'à atteindre la valeur de la viscosité de l'émulsion de départ (quelques mPa.s) : tous les cristaux sont donc dissociés.

III.3.3 Caractérisation de l'état final de la suspension

III.3.3.1 Loi de puissance

La valeur de la viscosité de la suspension est prise pendant le rhéogramme de descente c'est-à-dire des hauts vers les faibles cisaillements ce qui évite les problèmes de sédimentation s'ils existent.

Le modèle de Snabre et Mills donne accès à la valeur de la fraction volumique effective Φ_{eff} par la relation :

$$\mu = \mu_0 \frac{1 - \phi_{\text{eff}}}{\left(1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_{\text{max}}}\right)^2}; \phi_{\text{max}} = 4/7 \quad (\text{III. 5})$$

Les valeurs des viscosités des suspensions à l'état stationnaire pour les systèmes XA, XDA et XFA sont récapitulées dans les Tableau III. 11, Tableau III. 12 et Tableau III. 13 :

Fraction volumique Φ	Cisaillement (s-1)	Viscosité (Pa.s)	Φ_{eff}	Φ_{eff}/Φ	$\mu \dot{\gamma}$
0,018	25	0,086	0,51	28,18	2,15
0,018	50	0,055	0,494	27,44	2,75
0,018	100	0,021	0,439	23,86	2,1
0,045	25	0,181	0,53	11,88	4,525
0,044	50	0,047	0,487	11,07	2,35
0,045	100	0,034	0,471	10,58	3,4
0,089	25	0,25	0,537	6,02	6,25
0,089	100	0,036	0,474	5,30	3,6
0,135	50	0,42	0,545	4,05	21
0,135	100	0,229	0,535	3,97	22,9
0,274	50	1,433	0,557	2,03	71,65

Tableau III. 11 : Récapitulatif des valeurs de viscosité des suspensions pour le système XA

Fraction volumique Φ	Cisaillement (s-1)	Viscosité (Pa.s)	Φ_{eff}	Φ_{eff}/Φ	$\mu \dot{\gamma}$
0,017	50	0,015	0,405	24,40	0,75
0,044	25	1,62	0,558	12,62	40,5
0,042	50	0,209	0,533	12,75	10,45
0,042	100	0,02	0,436	10,43	2
0,084	25	1,904	0,559	6,68	47,6
0,083	50	0,556	0,548	6,60	27,8
0,083	100	0,096	0,514	6,19	9,6
0,126	25	3,22	0,562	4,46	80,5
0,126	50	0,137	0,524	4,16	6,85
0,126	100	0,093	0,513	4,07	9,3

Tableau III. 12 : Récapitulatif des valeurs de viscosité des différentes suspensions pour le système XDA

Fraction volumique Φ	Cisaillement (s-1)	Viscosité (Pa.s)	Φ_{eff}	Φ_{eff}/Φ	$\mu\gamma$
0,045	100	0,094	0,513	11,43	9,4
0,053	250	0,054	0,493	9,23	13,5
0,054	500	0,027	0,456	8,47	13,5
0,084	250	0,035	0,472	5,62	8,75
0,134	100	0,078	0,507	3,79	7,8
0,133	500	0,0298	0,463	3,48	14,9
0,151	100	0,097	0,514	3,40	9,7
0,150	250	0,05	0,489	3,26	12,5
0,153	500	0,0142	0,406	2,65	7,1
0,231	100	0,267	0,537	2,32	26,7
0,230	250	0,085	0,51	2,22	21,25
0,230	500	0,076	0,506	2,20	38
0,329	100	1,77	0,558	1,70	177
0,334	250	0,588	0,549	1,64	147
0,334	250	1,06	0,554	1,66	265
0,339	250	0,41	0,544	1,60	102,5
0,336	500	0,46	0,546	1,63	230

Tableau III. 13 : Récapitulatif des valeurs de viscosité des différentes suspensions pour le système XFA

A partir des valeurs de viscosité, on peut tracer $\phi_{eff}/\phi = f(\mu\dot{\gamma})$. Cette courbe, qui peut se traduire par une loi de puissance, est représentée pour les trois systèmes sur les Figure III. 40, Figure III. 41 et Figure III. 42 :

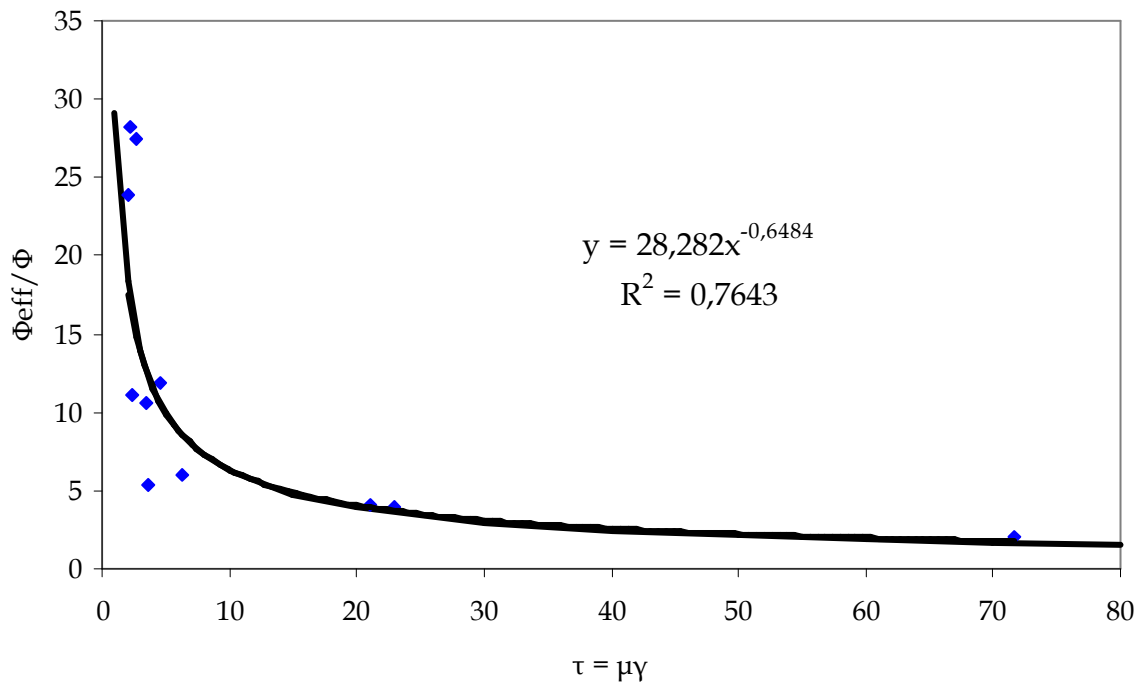


Figure III. 40 : Loi de puissance pour le système XA

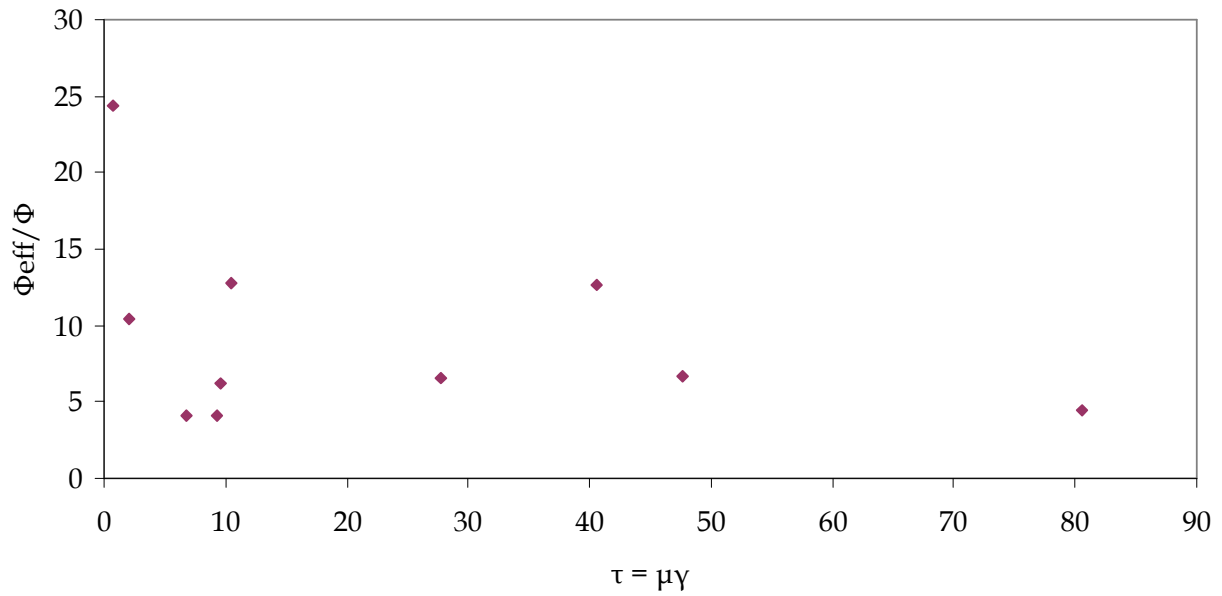


Figure III. 41 : Le système XDA (non représentation en loi de puissance)

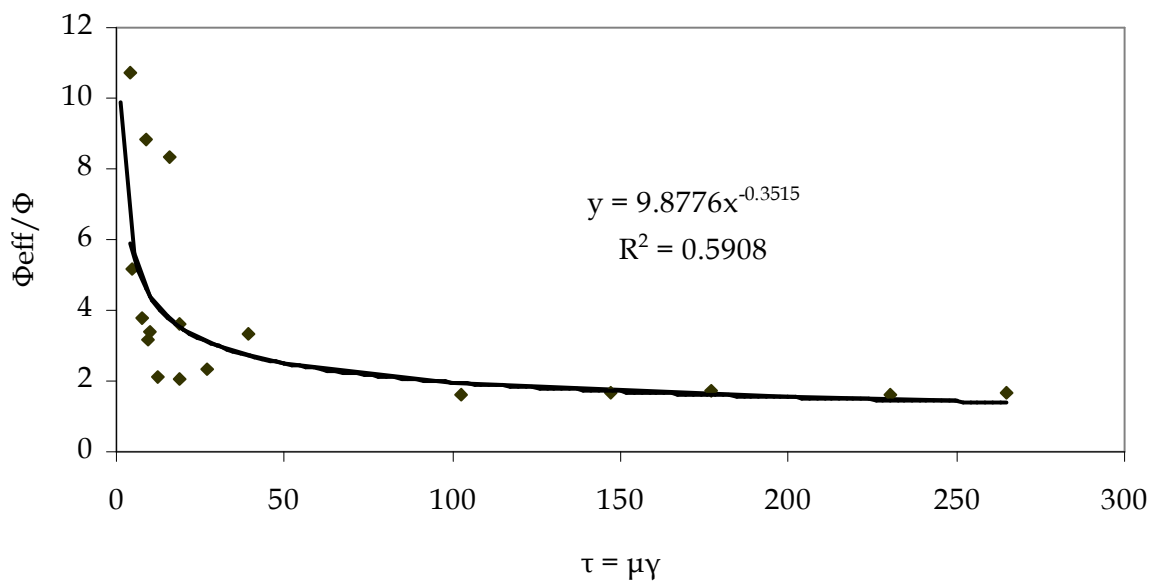


Figure III. 42 : Loi de puissance pour le système XFA

III.3.3.2 Interprétations des résultats et limitations

➤ Paramètres de structure des agrégats

La loi de puissance (équation (I. 71) donne accès aux valeurs de l'exposant $x = (3-D)m$ qui représente la structure de l'agrégat et le mécanisme de rupture, et à la pression de cohésion moyenne au sein de l'agrégat τ_0 .

❖ Le système XA

Après ajustement des points expérimentaux par une loi de puissance, on obtient pour le système XA :

$$\frac{\phi_{eff}}{\phi} = 29.2 \left(\mu \dot{\gamma} \right)^{-0.67} \quad \text{avec } x = 0,67 \text{ et } \tau_0 = 150 Pa$$

Prenons un coefficient de rupture m égal à 0,5. $x = (3 - D) * m = 0,67$ d'où $D = 1,7$.

Ainsi la dimension fractale des agrégats est de l'ordre de 1,7 et la pression de cohésion moyenne dans l'agrégat est de l'ordre de 150 Pa.

❖ Le système XDA

La représentation ϕ_{eff}/ϕ en fonction de $\mu \dot{\gamma}$ donne un nuage de points plutôt qu'une loi de puissance. Les valeurs des viscosités mesurées et donc les fractions volumiques effectives sont très grandes et toujours très proches de la valeur de Φ_{max} . Le schéma de la Figure III. 43 représente les valeurs de Φ_{eff} selon les systèmes.

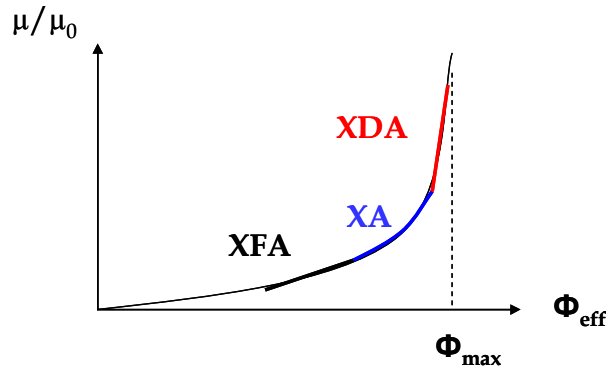


Figure III. 43 : Domaines de valeurs des fractions volumiques effectives pour les différents systèmes

Pour le système glace XDA, les valeurs de Φ_{eff} sont très proches de Φ_{max} . Dans ces conditions, les résultats ne peuvent pas être décrits par une loi de puissance. Aucun paramètre de structure ne peut en être extrait.

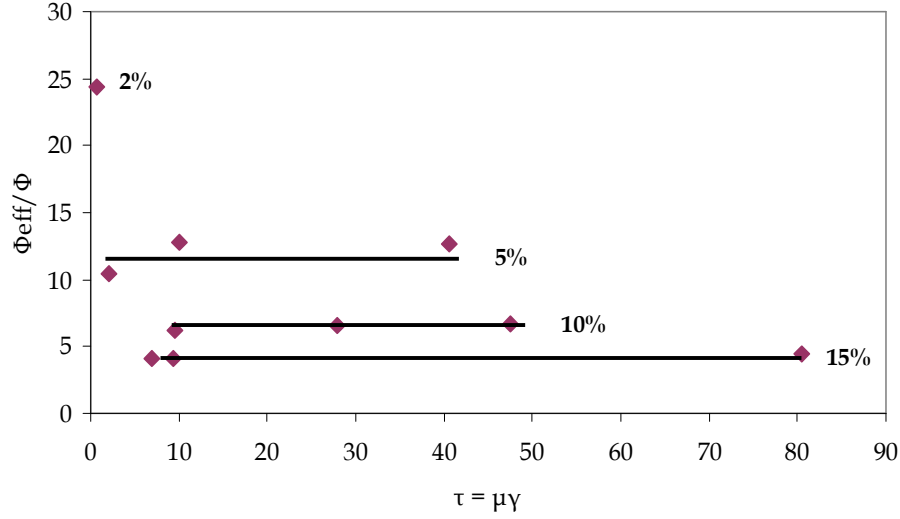


Figure III. 44 : Schéma mettant en évidence la dépendance de la contrainte avec uniquement le cisaillement et non la combinaison viscosité / cisaillement

D'après la Figure III. 44, $\frac{\phi_{eff}}{\phi}$ ne semble pas varier avec la fraction volumique en eau: la viscosité reste constante pour une fraction volumique donnée à différents cisaillements. En revanche, $\frac{\phi_{eff}}{\phi}$ varie à cisaillement constant pour différentes fractions volumiques en eau.

De plus, la contrainte $\mu \dot{\gamma}$ varie seulement avec $\dot{\gamma}$ à une fraction volumique en eau donnée. La taille des agrégats n'est donc pas limitée par le cisaillement.

Dans ce système, les valeurs de la fraction volumique effective atteignent presque systématiquement la fraction volumique maximale. Ceci peut expliquer cette non dépendance de $\frac{\phi_{eff}}{\phi}$ avec le cisaillement laquelle peut être liée à un problème de mesure dû au glissement : à de telles fractions volumiques effectives, la suspension est quasiment un solide et peut frotter contre la paroi. Si tel est le cas, la contrainte mesurée est fausse ce qui induit des erreurs sur la viscosité et donc sur la fraction volumique effective.

❖ Le système XFA

Après avoir ajusté les points expérimentaux par une loi de puissance, on obtient pour le système XFA :

$$\frac{\phi_{eff}}{\phi} = 9.88 \left(\mu \dot{\gamma} \right)^{-0.35} \text{ avec } x = 0,35 \text{ et } \tau_0 = 700 Pa$$

En prenant un coefficient de rupture m égal à 0,5 : $x = (3 - D) * m = 0,35$ d'où $D = 2.3$.

Ainsi la dimension fractale des agrégats est de l'ordre de 2,3 et la pression de cohésion intra agglomérat est de l'ordre de 700 Pa.

En comparant les valeurs de Φ_{eff} pour XA et XDA: $\Phi_{eff}(XA) < \Phi_{eff}(XDA)$, on peut dire que, pour le système XDA, les particules forment des agrégats plus lâches que pour le système XA : $D(XA) > D(XDA)$. Une explication possible à ce phénomène serait que, comme les asphaltènes protègent moins bien les gouttes d'eau pour le système XA, les particules sont plus hydrophiles. Les gouttes d'eau non cristallisées viennent alors mouiller plus facilement les grains de glace, comblent les "trous" et forment des agrégats plus compacts. Ainsi, la fraction volumique effective est moindre.

En comparant les résultats obtenus pour les systèmes XDA et XFA dans lesquels les asphaltènes sont dans le même état de floculation, on peut dire que les asphaltènes ne se comportent pas de la même façon avec les hydrates et la glace. Cette remarque a déjà été faite grâce aux photographies de microscopie (Figure III. 23 et Figure III. 34). Dans le cas de la glace, aucune coalescence n'est observée (l'émulsion reste stable) alors que dans le cas des hydrates les gouttes coalescent après cristallisation / fusion (l'émulsion se casse). On peut donc en déduire une cristallisation à l'interface qui "détruit" la couche d'asphaltènes dans le cas de l'hydrate et une cristallisation au cœur dans le cas de la glace. Cette observation est également due à l'expansion volumique moindre lors du passage d'une goutte d'eau à une goutte de glace (10%) par rapport à une goutte d'hydrate (20%). Il est donc moins probable que la transformation eau en glace "casse" la couche d'asphaltènes que la transformation eau en hydrate.

➤ Limitations : erreurs de mesures et sensibilités des paramètres

Des calculs de sensibilité de la méthode aux valeurs du cisaillement et de la fraction volumique ont été réalisés. Les barres d'erreur sont fixées pour des cas où une erreur de + ou - 100% est faite sur la viscosité.

Pour le système glace XA ayant une loi de puissance de la forme $\frac{\phi_{eff}}{\phi} = 30\tau^{-0.65}$, les barres de sensibilité au cisaillement de 25s⁻¹ à 100s⁻¹ sont représentées sur la Figure III. 45.

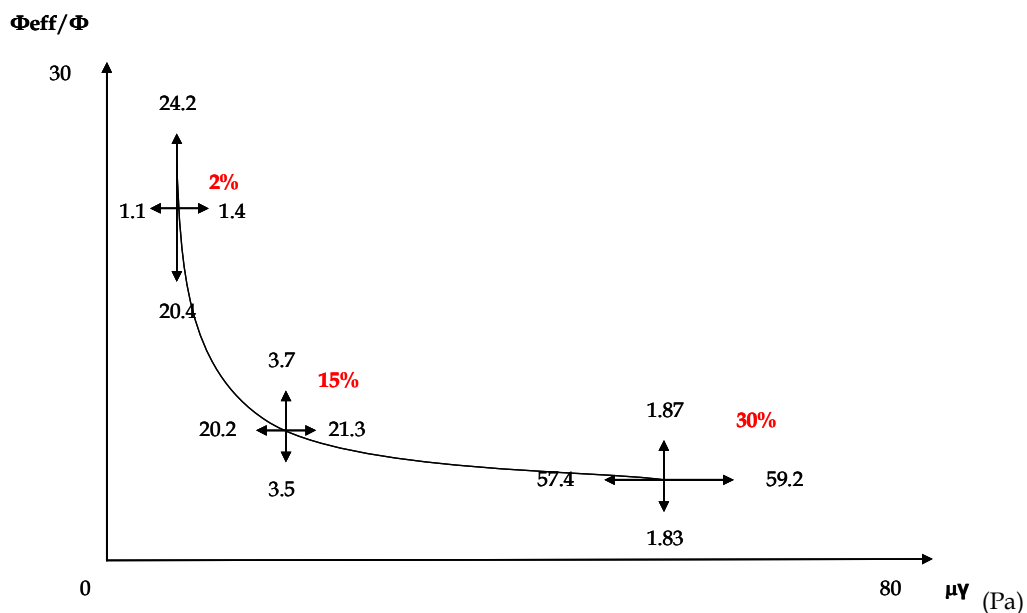


Figure III. 45 : Barres de sensibilité au cisaillement pour la loi de puissance pour le système XA

De même pour le système XFA répondant à une loi de puissance de la forme $\frac{\phi_{eff}}{\phi} = 10\tau^{-0.35}$, les barres de sensibilité au cisaillement de $100s^{-1}$ à $500s^{-1}$ sont représentées sur la Figure III. 46.

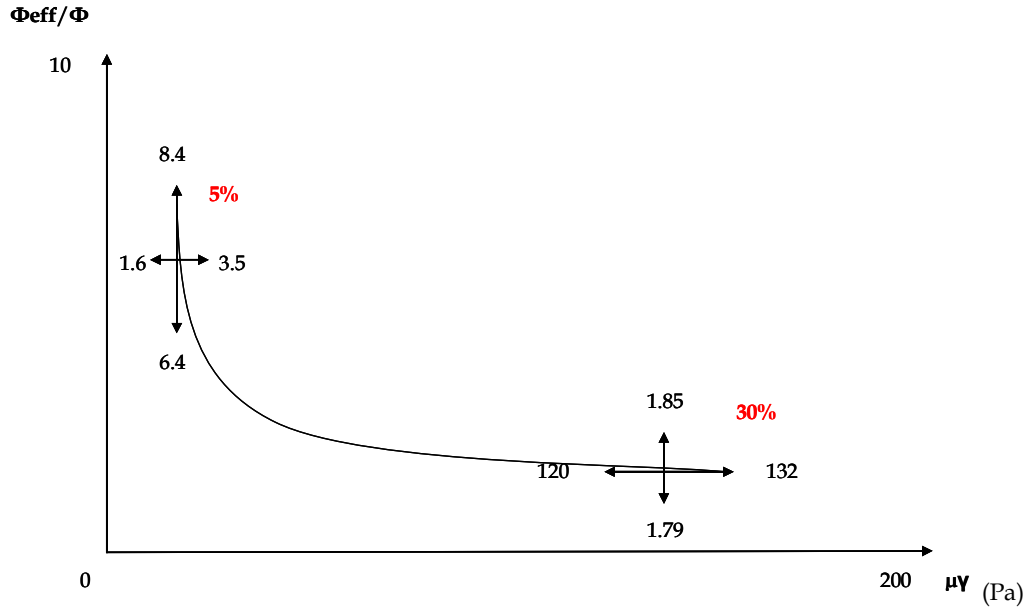


Figure III. 46 : Barres de sensibilité au cisaillement pour la loi de puissance pour le système XFA

Présentons maintenant les erreurs sur les paramètres d'ajustement de la loi de puissance et donc les barres d'erreur sur les coefficients x et τ_0^x

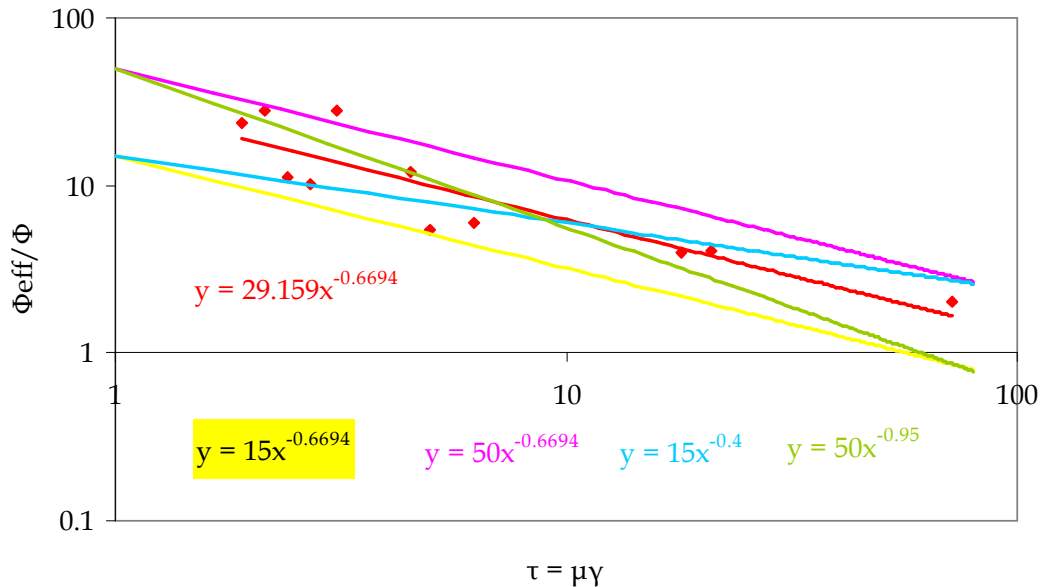


Figure III. 47 : Barres d'erreur sur les paramètres x et τ_0^x pour le système XA

Pour le système XA, x peut être fixé entre 0.4 et 0.95 et τ_0^x entre 15 et 50. A partir de ces barres d'erreur, les valeurs des pressions de cohésion sont estimées entre 60 et 870 Pa pour le système XA.

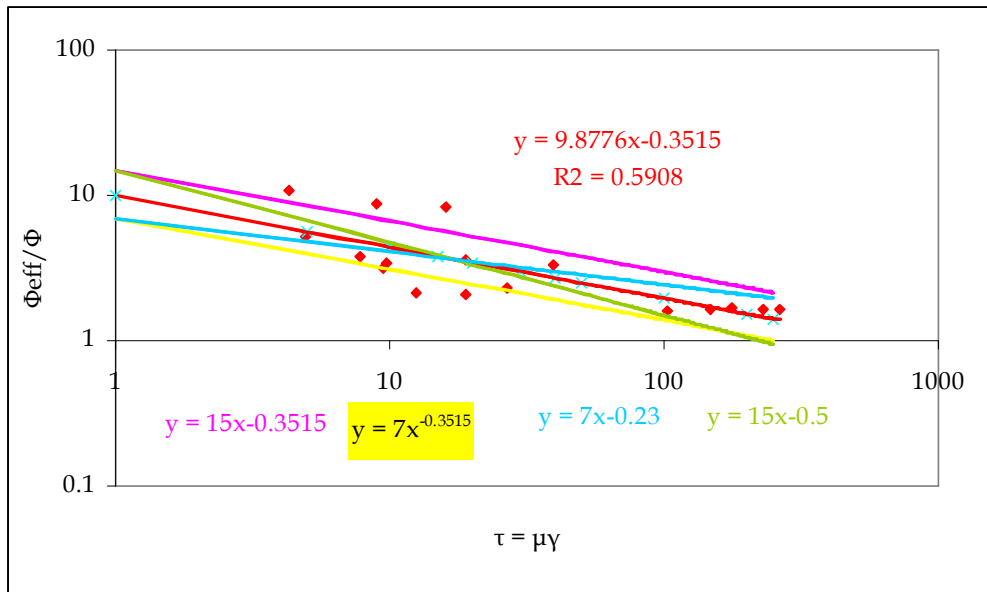


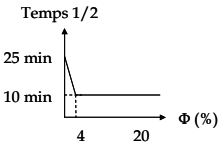
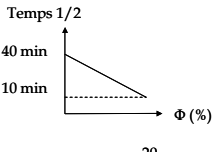
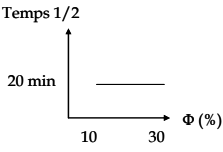
Figure III. 48 : Barres d'erreur sur les paramètres x et τ_0^x pour le système XFA

Pour le système XFA, x peut être fixé entre 0.1 et 0.6 et τ_0^x entre 5 et 20. A partir de ces barres d'erreur, les valeurs des pressions de cohésion sont estimées entre 165 et 4700 Pa pour le système XFA.

Pour le système glace XA, la valeur de la pression de cohésion déduite est de 150 Pa alors que pour le système hydrate XDA, cette valeur est égale à 700 Pa. Au vue des erreurs relatives à cette valeur calculées sur les Figure III. 47 et Figure III. 48, ces deux valeurs se trouvent dans le domaine d'erreur. Nos résultats ne permettent donc pas de pouvoir comparer les pressions de cohésion relatives au système glace et au système hydrate. De plus, pour les systèmes XFA et XDA, la physicochimie de l'interface est différente ce qui rendrait moins juste la comparaison.

III.4 Récapitulatif de l'étude expérimentale

Les résultats et phénomènes observés pendant la cristallisation et l'agglomération des particules de glace et d'hydrate pour les trois systèmes sont reportés dans le Tableau III. 14. Ces résultats vont permettre de déduire différents scénarii de cristallisation / agglomération pour les différents systèmes. Ils seront le support d'une modélisation de la cristallisation / agglomération pour les particules d'hydrate de Fréon, laquelle sera abordée dans la partie IV.

	XA	XDA	XFA
Fraction volumique	2%, 5%, 10% et 15%	2%, 5%, 10% et 15%	5%, 10%, 15%, 20% et 30%
Cisaillement	25 s ⁻¹ , 50s ⁻¹ et 100s ⁻¹	25 s ⁻¹ , 50s ⁻¹ et 100s ⁻¹	100 s ⁻¹ , 250s ⁻¹ et 500s ⁻¹
Température de travail	-7°C	-7°C	-5°C
Sous refroidissement	7°C	7°C	12°C
Temps d'induction avant cristallisation t_i	Indépendant de $\dot{\gamma}$ et Φ ≈ 10 min	Indépendant de $\dot{\gamma}$ et Φ ≈ 17 min	$t \searrow$ quand Φ et $\dot{\gamma} \nearrow$ ≈ 40 min
Temps d'apparition avant agglomération t_a	Indépendant de $\dot{\gamma}$ et Φ ≈ 20 min	Indépendant de Φ $t \searrow$ quand $\dot{\gamma} \nearrow$ faiblement ≈ 120 min	Indépendant de $\dot{\gamma}$ $t \searrow$ quand $\Phi \nearrow$ ≈ 20 min
Temps de cristallisation Δt_{crist}	Indépendant de $\dot{\gamma}$ et Φ ≈ 35 min	Indépendant de $\dot{\gamma}$ et Φ ≈ 90 min	Indépendant de Φ $t \searrow$ quand $\dot{\gamma} \nearrow$ ≈ 150 min
Temps d'agglomération Δt_{agglo}	Indépendant de $\dot{\gamma}$ et Φ ≈ 50 min	$t \searrow$ quand Φ et $\dot{\gamma} \nearrow$ Léger effet ≈ 240 min	Indépendant de $\dot{\gamma}$ $t \searrow$ quand $\Phi \nearrow$ ≈ 25 min
Temps 1/2			

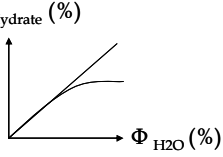
Conversion (%)	100 %	100 %	 $\Phi_{\text{Hydrate}} (\%)$ $\Phi_{\text{H}_2\text{O}} (\%)$ < 100%
Observations Microscopie Optique Cristallisation → Fusion	Coalescence au repos	Pas de coalescence	Coalescence au repos
T°C de cristallisation DSC	-14°C	-14°C et -25°C	-10°C
Caractérisation rhéologique	$\frac{\phi_{eff}}{\phi} = 29.2 \left(\mu \dot{\gamma} \right)^{-0.67}$ $m = 0,5$ $\tau_0 = 150 Pa$ $D = 1.7$	N'obéit pas à une loi de puissance	$\frac{\phi_{eff}}{\phi} = 9.88 \left(\mu \dot{\gamma} \right)^{-0.35}$ $m = 0,5$ $\tau_0 = 700 Pa$ $D = 2.3$
Température de Dissociation (rhéologie)	0°C	0°C	7°C
Nature rhéologique des suspensions	Newtoniennes quelque soit Φ	Newtoniennes quelque soit Φ	Newtoniennes pour $\Phi < 30\%$ Rhéofluidifiantes $\Phi = 30\%$

Tableau III. 14 : Tableau récapitulatif des principaux résultats de l'étude expérimentale

CHAPITRE 4 :
INTERPRETATIONS ET MODELISATION

Ce chapitre est consacré à la modélisation du comportement des suspensions de particules d'hydrate dans une phase hydrocarbonée lors de la cristallisation / agglomération de ces particules. Dans une première partie, le comportement rhéologique des suspensions de glace et d'hydrate est exploité à l'aide des résultats de cinétique de cristallisation et d'agglomération ainsi que par les résultats récapitulés dans le Tableau III.14 du chapitre précédent. Dans une seconde partie, la cristallisation / agglomération des particules d'hydrate sera modélisée.

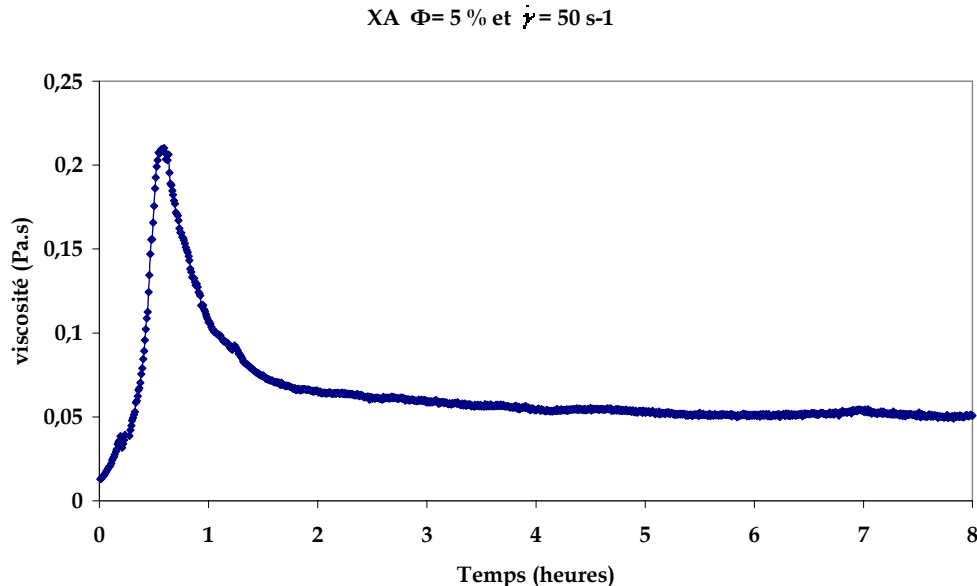
IV.1 Comportement rhéologique des suspensions en formation : glace et hydrate

IV.1.1 Comportement général de l'évolution de la viscosité

Pendant l'isotherme, lors de la formation de la glace ou des hydrates, les courbes de viscosité mesurées au cours du temps ont systématiquement la même allure:

- a) une montée brusque de la viscosité
- b) une diminution puis stabilisation de cette viscosité
- c) un état final avec une valeur constante de viscosité

Les courbes représentant ce phénomène pour les suspensions de glace sont sur la Figure IV. 1 et pour les suspensions d'hydrate sur la Figure IV. 2.



XDA $\Phi = 15\%$ et $\dot{\gamma} = 50\text{s}^{-1}$

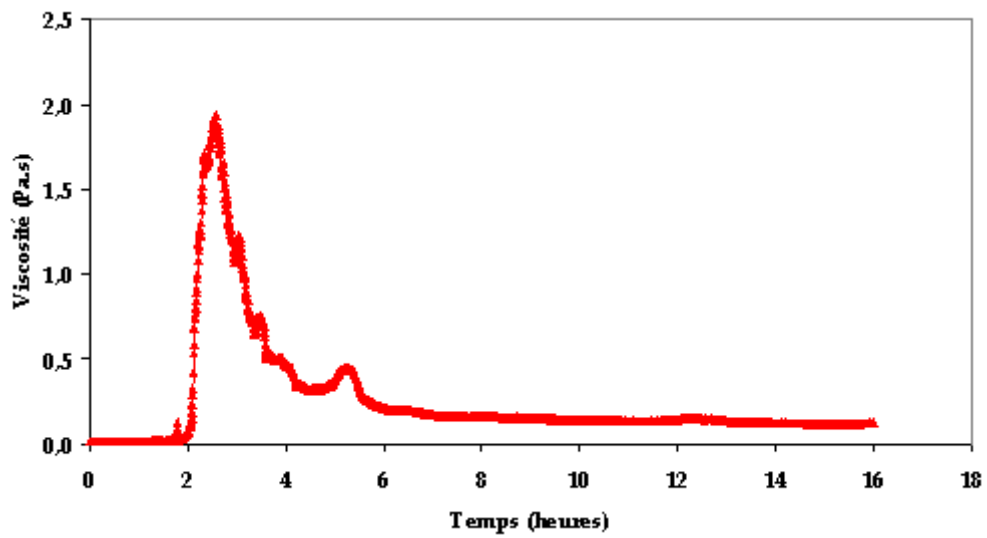
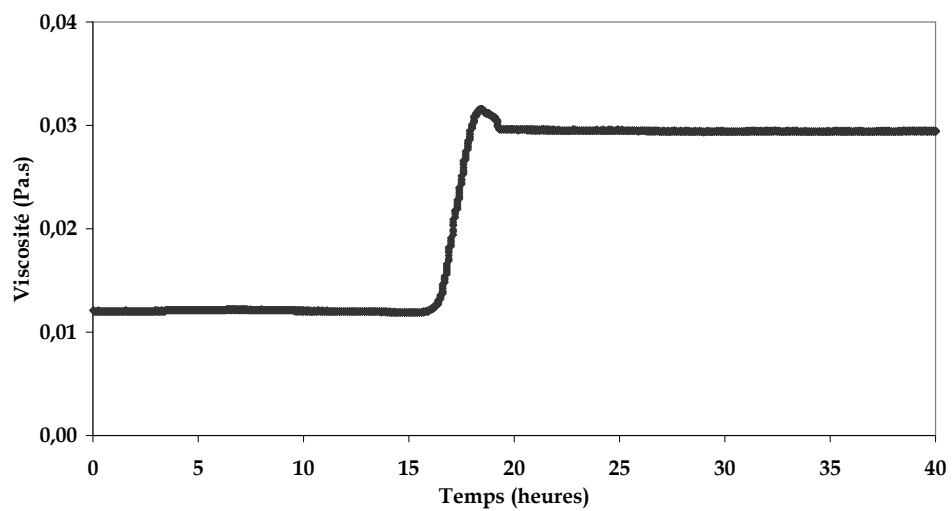


Figure IV. 1 : Evolution de la viscosité pendant la cristallisation isotherme et l'agglomération de particules de glace dans les systèmes XA et XDA

XFA $\Phi = 5\%$ et $\dot{\gamma} = 250\text{s}^{-1}$



XFA $\Phi = 10\%$ et $\dot{\gamma} = 250\text{s}^{-1}$

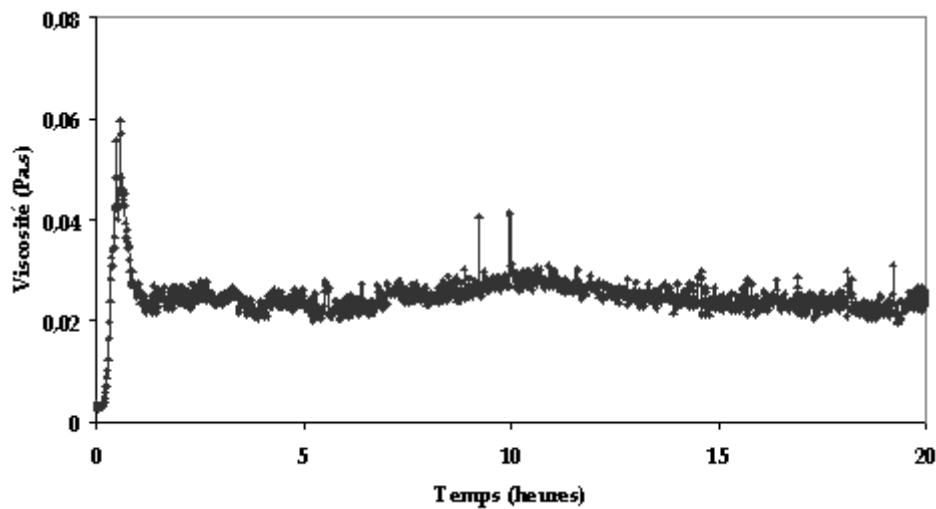


Figure IV. 2 : Evolution de la viscosité pendant la cristallisation isotherme et l'agglomération de particules d'hydrate de Fréon

L'objectif de la modélisation va consister à prédire les différentes parties de cette courbe pour différents cisaillements et concentrations en eau.

IV.1.1.1 Description de l'augmentation de viscosité (étape a)

La première partie (a) correspond au mécanisme d'agglomération. Les gouttes d'eau et particules d'hydrate formées s'agrègent soit par contact entre deux particules isolées, soit par contact entre une goutte d'eau et une particule. Cette agglomération conduit à une augmentation de la fraction volumique effective décrite sur la Figure IV. 3.

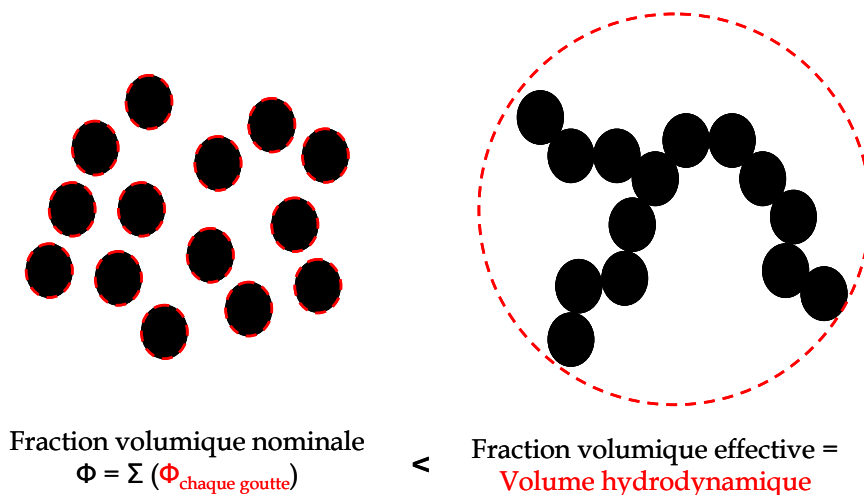


Figure IV. 3 : Représentation de la fraction volumique effective d'un agglomérat

On parle d'agrégat dans le cas où les forces exercées entre les particules primaires sont uniquement des forces physiques. En revanche, on parle d'agglomérat quand un pont cristallin se forme entre les particules et qu'elles sont donc solidement collées : il s'établit des forces chimiques entre les particules primaires. Dans notre étude, nous parlerons donc plutôt d'agglomérats.

Les agglomérats poreux occupent un volume plus important que les particules isolées de la suspension dispersée. Cette augmentation de fraction volumique effective entraîne une augmentation de la viscosité de la suspension.

IV.1.1.2 Interprétation du pic et de la diminution de la viscosité (étape b)

Le plus difficile est de rendre compte de l'existence du maximum et de la diminution / stabilisation de la viscosité. Cette diminution / stabilisation peut être due à :

- la rupture ou l'érosion des agglomérats
- le réarrangement par compaction des agglomérats

➤ *Modèle de rupture ou d'érosion des agglomérats*

Les agglomérats formés sont soumis à une certaine contrainte de cisaillement. A l'instant t , la suspension a une certaine viscosité μ et les agglomérats ont un certain rayon R . Plus les agglomérats sont grands, plus ils sont poreux et fragiles. Soumis à la contrainte de cisaillement, des particules de l'agglomérat peuvent se détacher, diminuant le rayon hydrodynamique de l'agglomérat. De ce fait, la fraction volumique effective, et donc la viscosité, diminuent. Si l'agglomérat perd seulement ses particules en périphérie, il s'agit d'érosion. S'il se scinde en deux agglomérats, il s'agit de rupture. Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure IV. 4.

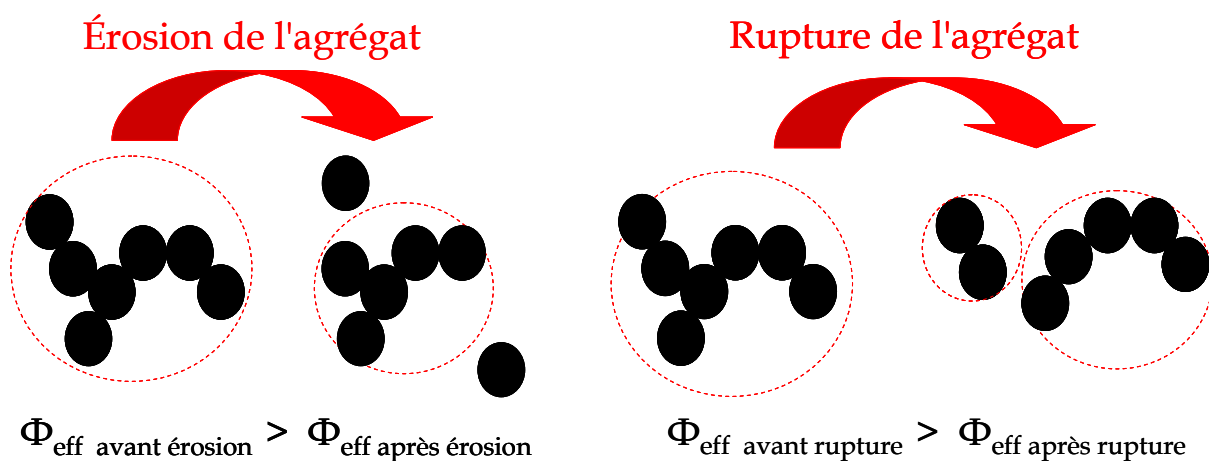


Figure IV. 4 : Schéma de la rupture ou de l'érosion d'un agglomérat après sa formation

Deux mécanismes d'agglomération / rupture peuvent exister :

a) De façon générale, la rupture est en compétition avec l'agglomération. Elle est d'autant plus rapide que les agrégats sont grands. Au bout d'un certain temps, un état stationnaire s'installe, la vitesse d'agglomération et la vitesse de rupture s'égalisent et donc la taille des agglomérats se stabilise. Ce premier mécanisme envisagé se produit pour des sphères dures dans lequel la cristallisation n'intervient pas. L'agglomération est causée par des forces physiques (Van der Waals...). La compétition entre agglomération et rupture étant progressive, la taille moyenne est une fonction monotone du temps. La Figure IV. 5 représente la taille moyenne des agrégats en fonction du temps. La viscosité elle-même est une fonction de la taille des agrégats.

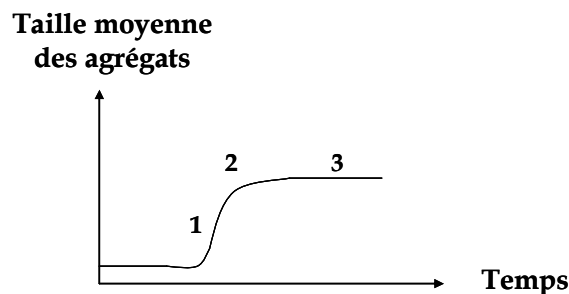


Figure IV. 5 : Schéma de la variation de la taille des agrégats pour des sphères dures : mécanisme d'agglomération + rupture

- 1) Les agrégats grossissent
- 2) Leur taille se stabilise
- 3) Un équilibre entre la vitesse d'agglomération et de rupture apparaît : il y a compensation des deux phénomènes

b) Le second mécanisme fait intervenir le phénomène de cristallisation. Pour qu'il y ait apparition d'un pic, la rupture doit succéder à l'agglomération. Ceci sera le cas si l'agglomération s'épuise. Dans notre cas, l'étape élémentaire de l'agglomération met en jeu à la fois les gouttes cristallisées et liquides. Les forces conduisant à l'agglomération sont ici des forces capillaires. Quand toutes les gouttes liquides seront cristallisées, l'agglomération s'arrêtera et la rupture prendra le dessus. Ce mécanisme d'agglomération est décrit sur la Figure IV. 6

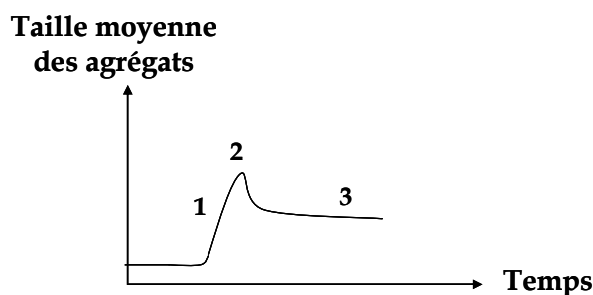


Figure IV. 6 : Schéma de la variation de la taille des agglomérats en présence de gouttes d'eau : mécanisme de cristallisation + agglomération + rupture

- 1) les agglomérats grossissent par association de gouttes d'eau et de particules



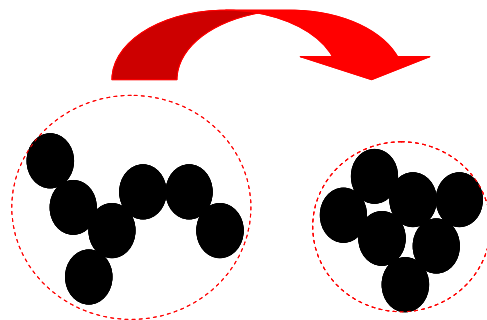
- 2) La cristallisation est terminée : il n'y a plus de gouttes d'eau et donc l'agglomération est stoppée : les agglomérats sont uniquement soumis au phénomène de rupture
- 3) La rupture prend place conduisant à une diminution de la taille des agglomérats

Pour chacun des systèmes étudiés (XA, XDA, XFA), un pic de viscosité est présent. Le deuxième mécanisme d'agglomération / rupture est donc pressenti se produire. Une discussion sur ce point aura lieu dans la partie IV.1.2.

➤ *Modèle de réarrangement des agglomérats*

Après agglomération des particules, les agglomérats sont poreux. Soumis à une contrainte de cisaillement, ils peuvent se compacter pour combler partiellement les pores de l'agglomérat et présenter moins de surface au champ de cisaillement. Ainsi l'agglomérat se compacte et la dimension fractale augmente. Un schéma illustrant ce phénomène est présenté sur la Figure IV. 7. De ce fait, la fraction volumique effective diminue ce qui entraîne également une diminution de la viscosité de la suspension.

Réarrangement ou Compaction de l'agrégat



$$\Phi_{\text{eff avant compaction}} > \Phi_{\text{eff après compaction}}$$

Dimension Fractale D augmente

Figure IV. 7 : Schéma de la compaction ou du réarrangement d'un agglomérat après sa formation

Les deux phénomènes (rupture et réarrangement des agglomérats) peuvent avoir lieu en même temps. Pour modéliser le pic de viscosité (diminution et stabilisation de la viscosité des suspensions), la modélisation du premier scénario a été choisie c'est-à-dire une rupture ou l'érosion des agglomérats d'hydrate.

IV.1.1.3 État final des suspensions de glace et d'hydrate (étape c): modèle d'agglomération limité par le cisaillement SLA

D'après le modèle SLA explicité dans la partie bibliographique I.4.3, la fraction volumique effective ϕ_{eff} et la viscosité μ de la suspension d'hydrates sont reliées par l'équation

$$\mu = \mu_0 \frac{1 - \phi_{eff}}{\left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_{max}}\right)^2} \quad (IV. 1)$$

Les valeurs de viscosité à l'état stationnaire, qui permettent de déterminer les valeurs de ϕ_{eff} pour différents cisaillements et concentrations en eau dans l'émulsion, sont obtenues après la phase de cristallisation en rhéologie, lorsque la viscosité de la suspension devient stable.

D'après les résultats donnés dans le chapitre précédent en III.4, la taille finale des agglomérats de particules d'hydrates est contrôlée par le cisaillement. En effet, la fraction volumique effective ϕ_{eff} varie avec la contrainte de cisaillement τ suivant la loi de puissance :

$$\frac{\phi_{eff}}{\phi} = \left(\frac{\tau_0}{\tau}\right)^x \quad (IV. 2)$$

avec ϕ la fraction volumique initiale en eau et τ_0 la pression de cohésion au delà de laquelle les agglomérats sont réduits à l'état de particule primaire. Cette relation n'est valable que pour $\phi_{eff} < \phi_{max} = 4/7$ et $\tau > \tau_0 \left(\frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{1/x}$. Le non respect de ces conditions équivaut au "bouchage".

Sur la Figure IV. 8 est présentée la loi de puissance dans le cas des hydrates de Fréon étudiés au cours de ce travail et présentée dans le chapitre III.

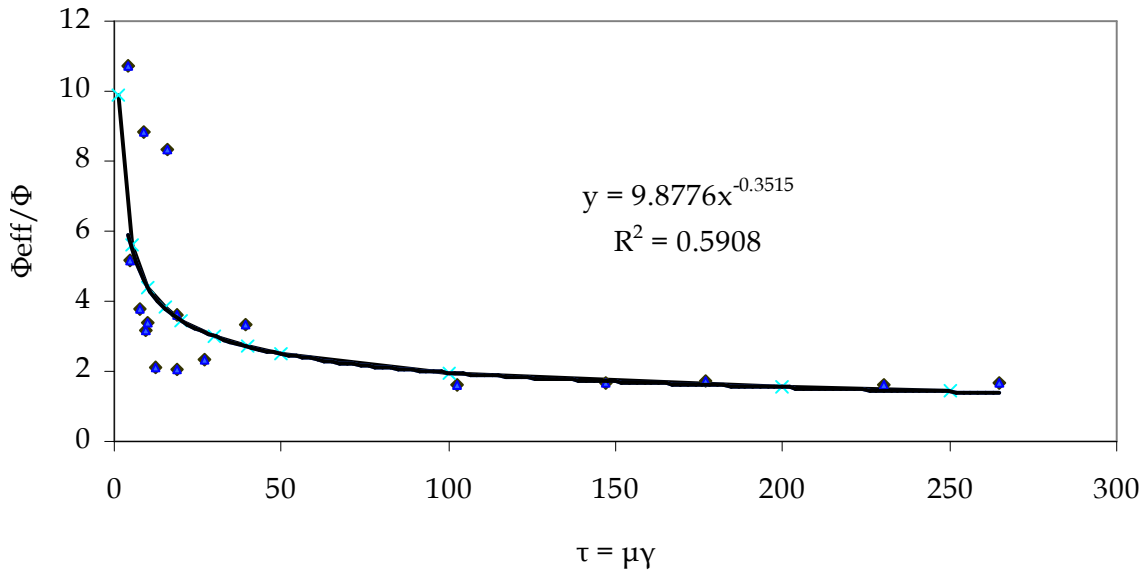


Figure IV. 8 : Loi de puissance pour la suspension d'hydrate de Fréon dans un mélange xylène + 0.3% asphaltènes

IV.1.2 Comparaison des suspensions étudiées : XA, XDA et XFA

Les différences obtenues au niveau des temps de cristallisation / agglomération, leur dépendance à certains paramètres et les discussions dans le chapitre 3, permettent d'imaginer un scénario pour les phénomènes de cristallisation / agglomération / rupture pour chacun des trois systèmes étudiés. En outre, toutes les informations tirées des différentes méthodes de caractérisation (conversion eau en cristaux, microscopie optique, comportement rhéologique...) ainsi que les paramètres des systèmes de départ (fraction volumique en eau, cisaillement imposé, état de floculation des asphaltènes, cristaux formés) collectées dans le tableau final du chapitre III vont nous aider dans la construction des différents scénarii.

IV.1.2.1 Le système XA

Pour le système glace XA, les différentes constations faites à partir des résultats expérimentaux et des éléments de modélisation du paragraphe IV.1.1 conduisent au scénario représenté sur la Figure IV. 9.

- a) Cristallisation de gouttes individuelles
- b) Contact entre gouttes favorisé; celui ci est possible car la concentration surfacique en asphaltènes à l'interface eau/huile n'est pas très importante
- c) Cristallisation catalysée par le contact avec d'autres gouttes cristallisées
- d) Contact engendre l'agglomération
- e) Rupture de l'agglomérat par cisaillement

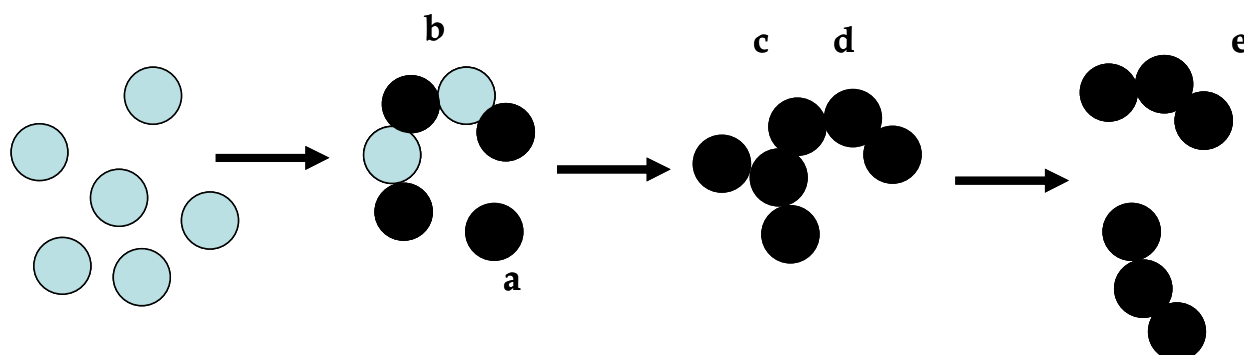


Figure IV. 9 : Représentation de la cristallisation/agglomération/rupture pour le système XA

Les valeurs des temps de cristallisation et d'agglomération sont relativement faibles par rapport aux deux autres systèmes et comparables entre eux (quelques dizaines de minutes). Il en est de même pour les temps d'induction. Ceci traduit une cinétique rapide et explosive de la cristallisation/agglomération, les gouttes étant mal protégées par l'asphaltène. Rapidement, le système arrive à un état stationnaire.

IV.1.2.2 Le système XDA

Pour l'émulsion XDA, le temps de début de cristallisation est constant quel que soit le cisaillement et la teneur en eau. Le temps de début d'agglomération est systématiquement supérieur au temps de cristallisation.

Le temps d'apparition avant agglomération a été comparé à la somme des temps d'induction de la cristallisation et de cristallisation pour le système XDA. Les résultats sont reportés sur la Figure IV. 10.

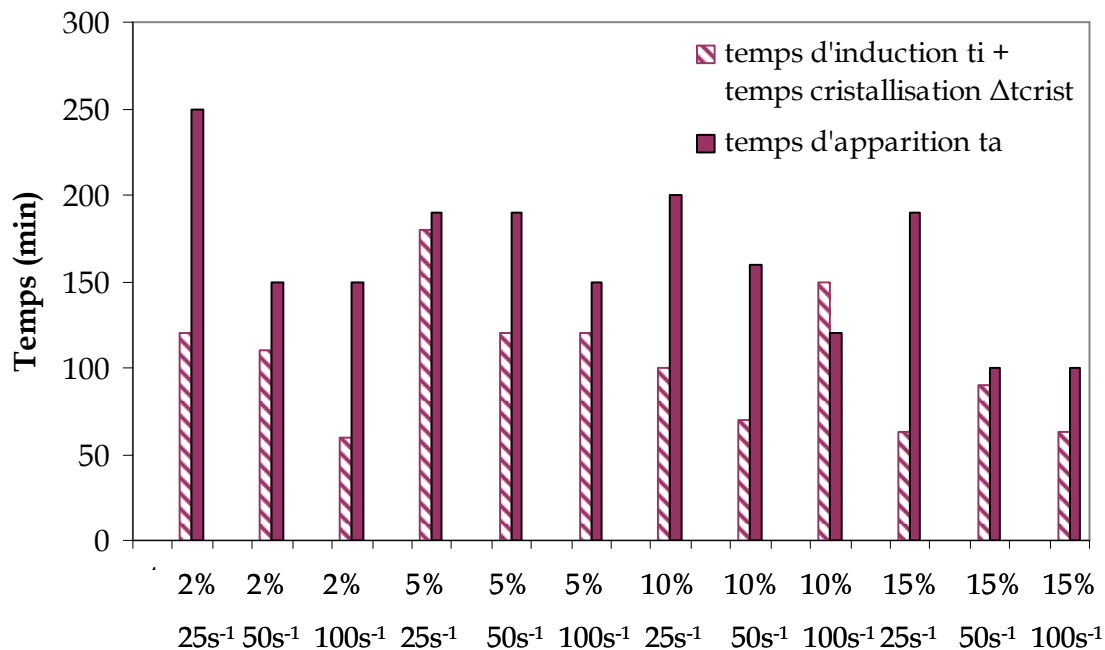


Figure IV. 10 : Comparaison temps d'apparition de l'agglomération t_a (rhéologie) et temps d'induction avant cristallisation t_i + temps de cristallisation Δt_{crist} (RMN) pour le système XDA

D'après la Figure IV. 10, le temps de latence avant l'agglomération mesuré en rhéologie est systématiquement plus grand que les deux temps mesurés en RMN qui correspondent au temps que mettent toutes les gouttes d'eau à se transformer en glace. L'agglomération a donc lieu après que toute l'eau a cristallisé. Ceci élimine l'hypothèse d'une agglomération par ponts capillaires qui implique des gouttes d'eau liquide au sein de l'agglomérat. Cependant, pour qu'il y ait agglomération, il faut une force capillaire qui le permette. Un film d'eau, invisible par RMN, doit probablement persister autour des particules de glace qui permet l'agglomération par capillarité. La cristallisation des gouttes est ici un phénomène non collectif; les gouttes cristallisent de façon isolée comme l'indique la non dépendance vis à vis du cisaillement et de la fraction volumique en eau.

Pour le système glace XDA, les différentes constations faites à partir des résultats expérimentaux et des éléments de modélisation du paragraphe IV.1.1 conduisent au scénario représenté sur la Figure IV. 11.

- Cristallisation des gouttes individuelles uniquement
- Pas de contact entre gouttes à cause de la présence des asphaltènes à l'interface eau/huile
- Gouttes cristallisées avec un film d'eau en surface à cause des asphaltènes (non détectable par RMN)
- Agglomération entre gouttes d'eau cristallisées par pont capillaire due au film d'eau : cristallisation du film d'eau
- Rupture de l'agglomérat par cisaillement

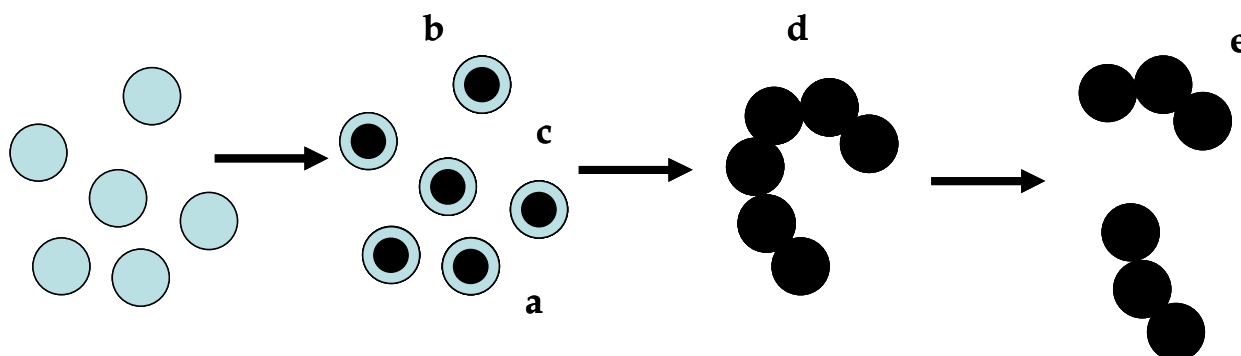


Figure IV. 11 : Représentation de la cristallisation/agglomération/rupture pour le système XDA

Les temps de cristallisation et d'agglomération sont plus longs que pour le système XA. Il en est de même pour les temps d'induction. Ceci traduit une cinétique ralentie par la présence d'asphaltenes floculés à l'interface qui fait que chaque goutte est un réacteur indépendant (ralentissement de la cinétique de cristallisation) et apporte aux systèmes des propriétés anti-agglomérantes (ralentissement de la cinétique d'agglomération).

IV.1.2 .3 Le système XFA

De manière générale, d'après les résultats obtenus dans la partie III.2, le temps de cristallisation est supérieur à celui d'agglomération. Ainsi la cristallisation des gouttes d'eau en hydrate continue alors que l'agglomération est terminée. De ces constatations, un scénario de cristallisation/agglomération/rupture peut être envisagé.

- a) Cristallisation des gouttes individuelles (pas forcément complète)
- b) Cristallisation catalysée par le contact avec des gouttes déjà cristallisées
- c) Agglomération consécutive au contact
- d) Rupture de l'agglomérat par cisaillement

Il est schématisé sur la Figure IV. 12

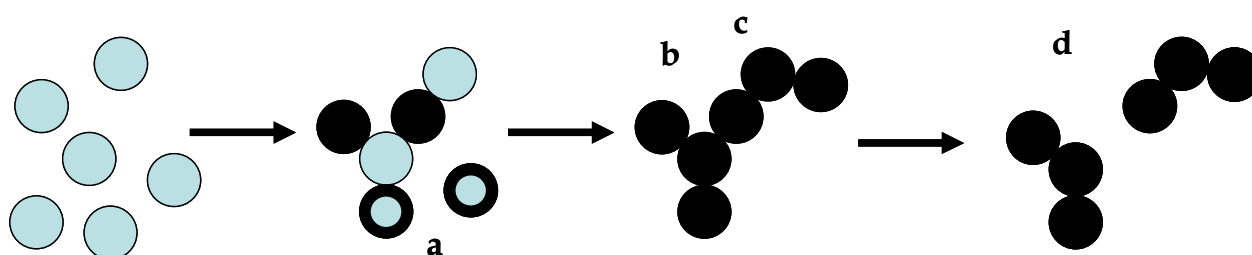


Figure IV. 12 : Représentation de la cristallisation/agglomération/rupture pour le système XFA

Pour l'étape de cristallisation des hydrates, deux cas de figure peuvent arriver simultanément :

- Les gouttes d'eau cristallisent d'abord en surface, s'agglomèrent par leurs surfaces cristallisées et continuent à cristalliser jusqu'au cœur alors qu'elles sont déjà assemblées en agglomérats.

- Toutes les gouttes d'eau ne cristallisent pas simultanément en hydrate. Les cristaux d'hydrate s'agglomèrent grâce aux gouttes qui n'ont pas encore cristallisé et qui cristalliseront plus tard.

A faible fraction volumique en eau, le temps d'agglomération Δt_{aggl} et le temps de cristallisation Δt_{crist} sont du même ordre de grandeur. Ceci traduit une agglomération par contact schématisé sur la Figure IV. 13.

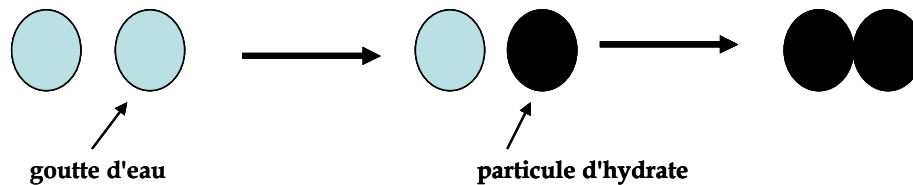


Figure IV. 13 : Schéma du phénomène de cristallisation/agglomération par contacts

En ce qui concerne les émulsions contenant 30% en masse d'eau, toute l'eau ne se transforme pas en hydrate, il reste de l'eau liquide responsable du comportement rhéofluidifiant des suspensions. Cette eau liquide est présente soit sous forme de gouttes non cristallisées ou bien de gouttes partiellement cristallisées, dans lesquelles le cœur reste liquide. La deuxième hypothèse, qui est plus probable, est liée à des problèmes thermodynamiques et de diffusion du Fréon vers le cœur de la goutte développés dans la partie IV.2.1.

L'élaboration de ces trois scénarii cristallisation/agglomération/rupture pour les différents systèmes à l'étude va nous guider dans celle du modèle de cristallisation/agglomération pour les hydrates de Fréon dans la partie IV.2.

IV.1.3 Modélisation quantitative de l'évolution de suspensions par bilan de population

IV.1.3.1 Mise en équation du mécanisme d'agglomération (sans rupture)

La modélisation de l'étape d'agglomération (étape a) se fait par un bilan de population pour les gouttelettes d'eau et les particules cristallisées dans la suspension.

Dans la suspension trois populations coexistent :

- les gouttes d'eau indicées 0 de concentration en nombre N'_0 et de concentration en nombre normalisée N_0
- les gouttes d'eau cristallisées (particules primaires) indicées 1 de concentration en nombre N'_1 et de concentration en nombre normalisée N_1
- les agglomérats constitués de i particules indicées i de concentration en nombre N'_i et de concentration en nombre normalisée N_i

La normalisation se fait par la concentration initiale N_{00} de gouttes d'eau. Faisons l'hypothèse d'une agglomération par contact entre une goutte d'eau et une particule ou un agglomérat composé de i particules pour former un agglomérat de $(i+1)$ particules :



Le bilan de population repose sur ce mécanisme.

L'équation qui fixe la concentration en nombre des particules cristallisées uniques (i=1) est :

$$\frac{dN_1'}{dt} = k_c N_0' - K_1^{agglo} N_0' N_1' \quad (IV. 3)$$

avec k_c la constante cinétique de cristallisation d'une goutte d'eau en hydrate et K_1^{agglo} la constante cinétique d'agglomération ou noyau d'agglomération. Le temps et les concentrations en nombre sont respectivement adimensionnés par k_c^{-1} et par N_{00} :

$$t \rightarrow t' k_c \text{ et } N_1 \rightarrow \frac{N_1'}{N_{00}}$$

On a alors

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 - \frac{K_1^{agglo}}{k_c} N_{00} N_1 N_0 \quad (IV. 4)$$

Posons $K_1^A = \frac{K_1^{agglo}}{k_c} N_{00} = K_1^{agglo} N_{00} \theta_k$

avec $\theta_k = k_c^{-1}$ le temps caractéristique intrinsèque de la cristallisation d'une gouttelette d'eau.

$1/\theta_k$ représente la fréquence de cristallisation d'une goutte d'eau.

La concentration initiale en gouttes N_{00} obéit à la relation :

$$N_{00} = \frac{\phi_{H2O}}{V_{1goutte}} = \frac{\phi_{H2O}}{\frac{4}{3} \pi a^3} \quad (IV. 5)$$

avec a le rayon d'une goutte.

Le noyau d'agglomération K_1^A peut s'écrire sous la forme

$$K_1^A = \frac{\theta_k}{\theta_{a,1}} \quad (IV. 6)$$

avec

$$\theta_{a,1} = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3}{\phi_{H2O} K_1^{agglo}} \quad (IV. 7)$$

le temps caractéristique d'agglomération qui rend compte de la probabilité de contact et de l'efficacité de ce contact. $1/\theta_{a,1}$ représente la fréquence de chocs efficaces pour que deux particules se collent.

Expérimentalement, un temps de cristallisation Δt_{crist} et un temps d'agglomération Δt_{agglo} sont déterminés dans le chapitre III. Formellement, ces temps ne sont pas directement identifiables aux temps caractéristiques θ_k et θ_a décrits dans la modélisation. En effet, par hypothèse, le phénomène de cristallisation a lieu par contact de particules. Ainsi les temps de cristallisation et d'agglomération expérimentaux dépendent des deux temps θ_k et θ_a .

Si on étend ce raisonnement à toutes les particules et les tailles d'agglomérats, le système d'équations qui renseigne sur l'évolution des concentrations en agglomérat est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = N_0 - K_1^A N_0 N_1 & (1) + (0) \rightarrow (1+1) \rightarrow (2) \\ \frac{dN_i}{dt} = K_{i-1}^A N_0 N_{i-1} - K_i^A N_0 N_i & (i) + (0) \rightarrow (i+1) \quad i > 1 \\ N_0 = 1 - \sum_{i \geq 1} i N_i \end{cases} \quad (\text{IV. 8})$$

K_i^A sont les constantes cinétiques relatives à $(i) + (0) \rightarrow (i+1)$

IV.1.3.2 Mise en équation du mécanisme de rupture

La première partie de la modélisation expliquée dans le paragraphe précédent ne représente que l'augmentation de la viscosité et sa stabilisation. Essayons maintenant, en introduisant la rupture de l'agglomérat sous forme d'érosion, de faire apparaître la diminution de la viscosité puis sa stabilisation (étape b).

L'évolution de la concentration en nombre des particules unique d'hydrate s'écrit maintenant :

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 - \frac{K_1^{agglo}}{k_c} N_{00} N_1 N_0 + 2 \frac{K_2^{frag}}{k_c} N_2 \quad (\text{IV. 9})$$

avec K_2^{frag} (s⁻¹) la constante cinétique de rupture d'un agglomérat constitué de deux particules en deux particules élémentaires.

Si on tient compte du terme de rupture, le système d'équations qui renseigne sur l'évolution des concentrations en agglomérat est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = N_0 - K_1^A N_0 N_1 + 2 K_2^F N_2 + \sum_{i \geq 2} K_i^F N_i \\ \frac{dN_i}{dt} = K_{i-1}^A N_0 N_{i-1} - K_i^A N_0 N_i + K_{i+1}^F N_{i+1} - K_i^F N_i \\ N_0 = 1 - \sum_{i \geq 1} i N_i \end{cases} \quad (\text{IV. 10})$$

K_i^F est la constante cinétique normalisée d'érosion de l'agglomérat i . Elle est obtenue en divisant la constante cinétique par k_c .

IV.1.3.3 Discussion sur le choix des noyaux d'agglomération et de rupture

➤ Le noyau d'agglomération

Le noyau d'agglomération normalisé K_i^A peut se mettre sous la forme $\frac{\theta_k}{\theta_{a,i}}$ avec

$$\theta_{a,i} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3}{\phi_{H2O} K_i^{agglo}} \quad (IV. 11)$$

D'après la relation de Von Smoluchowski, la constante cinétique d'agglomération K_i^{agglo} en milieu dilué obéit à la relation

$$K_i^{agglo} = \frac{4}{3} \gamma a^3 (1 + i^{1/D})^3 \alpha \quad (IV. 12)$$

où α est l'efficacité d'agglomération, D la dimension fractale.

En milieu concentré, K_i^{agglo} est moins dépendant de la taille i . Les systèmes étudiés étant relativement concentrés (de 0,02 à 0,3 en fraction volumique en particules), K_i^{agglo} sera pris de la forme

$$K_i^{agglo} = K_1^{agglo} = \frac{4}{3} \gamma a^3 C \alpha \quad (IV. 13)$$

C est une constante ajustable, mais proche de l'unité.

D'après les relations (IV. 6), (IV. 7) et

(IV. 13), le noyau d'agglomération normalisé K_i^A s'écrit :

$$K_i^A = \frac{\theta_A}{\theta_k} \quad (IV. 14)$$

avec

$$\theta_a = \frac{\pi}{\phi_{H2O} \gamma \alpha C} \quad (IV. 15)$$

Si $\gamma = 100s^{-1}$, $\Phi_{H2O}=0,1$, $C = 1$ et $\alpha=1$, alors $\theta_a = 0,3s$. Or, d'après les résultats donnés dans la partie III, les temps d'agglomération sont plutôt de l'ordre de quelques dizaines de minutes, ce qui est très supérieur à la valeur théorique. L'efficacité est donc très inférieure à 1. Ceci est dû aux asphaltènes qui sont des anti-agglomérants et donc ralentissent le processus d'agglomération.

➤ *Le noyau de rupture*

D'après les travaux de Shamlou *et al.*, la constante cinétique adimensionnée de rupture ou de fragmentation d'agglomérat peut être modélisée par l'expression [Shamlou, 1994]

$$K_i^F = \frac{\theta_k}{\theta_{frag,i}} \quad (IV. 16)$$

avec $\theta_{frag,i} = \dot{\gamma}^{-1} e^{\sigma_i / \mu \dot{\gamma}}$ le temps caractéristique de rupture. σ_i est la pression de cohésion qui s'écrit sous la forme

$$\sigma_i = \frac{9}{8} 15 \phi_{a,S}^{2.2} \frac{F_a}{\pi d_p^2} = A \phi_{a,S}^{2.2} \frac{F_a}{d_p^2} \quad (IV. 17)$$

F: force d'interaction entre deux gouttes cristallisées

d_p : diamètre d'une goutte

$\phi_{a,S}$: fraction volumique locale dans un agglomérat, calculée à sa surface pour l'érosion

Le terme $e^{-\sigma_i / \mu \dot{\gamma}}$ représente l'efficacité d'érosion et le terme $\dot{\gamma} \theta_k$ la fréquence de collision adimensionnée.

Calculons la fraction volumique locale dans un agglomérat $\phi_{a,S}$ à sa surface représentée sur la Figure IV. 14.

$\Phi_{a,S}$ fraction volumique locale dans un agrégat calculée à sa surface

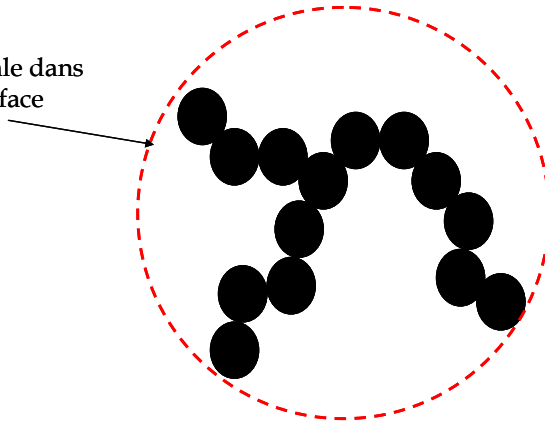


Figure IV. 14 : Schéma représentant la fraction volumique locale d'un agglomérat

$$\phi_{a,S}(R_i) = \frac{S \times D}{3} \left(\frac{i}{S} \right)^{\frac{D-3}{D}} \quad (IV. 18)$$

avec S le facteur de structure

Si $S = 1$,

$$\sigma_i = A \phi_{a,s}^{2.2} \frac{F_a}{d_p^2} \propto i^{\frac{D-3}{D} \times 2.2} \frac{F_a}{d_p^2} \quad (\text{IV. 19})$$

σ_i dépend de la taille de l'agglomérat. Cependant, nous nous gardons la possibilité de lui donner une valeur constante τ_1 qui correspond à la cohésion d'un doublet de particules primaires

$$\tau_1 = A \frac{F_a}{d_p^2} \quad (\text{IV. 20})$$

Dans ce cas, le noyau de rupture s'écrit sous la forme :

$$K_i^F = \theta_k \gamma e^{-\tau_1 / \mu \gamma} \quad (\text{IV. 21})$$

Précisons la signification physique de la pression de cohésion τ_1 dans l'expression.

Au sein d'un agglomérat, différents types de pression de cohésion sont définies (Figure IV. 15)

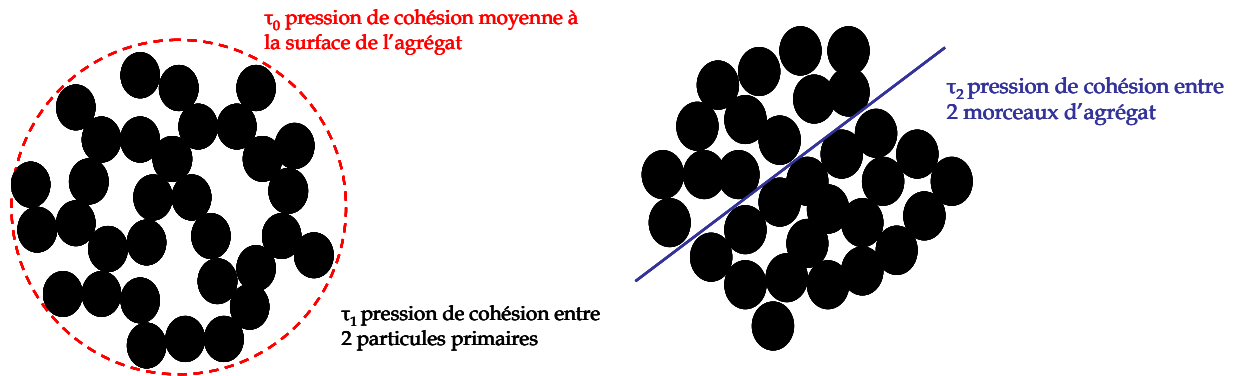


Figure IV. 15 : Schéma des différents types de pressions de cohésion au sein d'un agglomérat

Si l'agglomérat est compact, τ_2 est la pression de cohésion entre les deux morceaux de l'agglomérat qui se détacheront par rupture. τ_2 est proche de τ_1 .

Dans l'écriture du noyau de rupture, la pression de cohésion τ_1 correspond donc à la pression de cohésion entre deux particules au sein de l'agglomérat. En réalité, cette pression de cohésion est pondérée par le nombre de voisins, elle dépend donc de i , la taille de l'agglomérat.

Elle est à bien différencier de celle de la loi de puissance (IV. 2) notée τ_0 et qui correspond à une pression de cohésion moyenne au sein de l'agglomérat.

IV.1.3.4 Évolution de la viscosité et paramètres à déterminer

Nous nous intéressons particulièrement à l'évolution de la viscosité μ de la suspension en fonction du temps.

Tous les agglomérats contribuent à la fraction volumique effective. Ils sont supposés fractals et sont caractérisés par la relation

$$\frac{R_i}{a} = \left(\frac{i}{S} \right)^{1/D} \quad (\text{IV. 22})$$

avec R_i le rayon d'un agglomérat

i le nombre de particules dans un agglomérat

D la dimension fractale des agglomérats

S le facteur de structure

Un agglomérat occupe un volume adimensionné $\left(\frac{i}{S} \right)^{3/D}$ au lieu de i .

Par conséquent, si on prend $S = 1$, la fraction volumique effective est déduite de la relation :

$$\phi_{eff} = \phi_{H2O} \left(N_0 + N_1 + \sum_{i=2}^{i_{max}} i^{\frac{3}{D}} N_i \right) \quad (\text{IV. 23})$$

Pour résumer, les différents paramètres à fixer pour la modélisation sont

- La pression de cohésion τ_1
- La dimension fractale D
- Le temps caractéristique de cristallisation θ_k
- Le temps caractéristique d'agglomération θ_a (ou αC)

La fraction volumique nominale en eau Φ_{H2O} ainsi que le cisaillement $\dot{\gamma}$ sont fixés par l'expérience. Reste donc à déterminer les valeurs de D , τ_1 , θ_k et θ_a .

Pour cela, la modélisation est réalisée à l'aide du logiciel MathCad. La méthode numérique de résolution de bilan de population est la méthode d'Euler explicite en temps.

IV.2 Confrontation des modèles aux expériences pour les suspensions d'hydrate

IV.2.1 Introduction sur la cristallisation des hydrates

La cristallisation des hydrates de Fréon implique le transfert du Fréon de la phase continue (huile) vers la phase dispersée (eau), ce qui complique celle-ci par rapport à la cristallisation de la glace. En effet, il a été remarqué aux cours des expériences qu'à même sous refroidissement (7°C), la cristallisation de l'hydrate est beaucoup plus lente (plusieurs dizaines d'heures) que celle de la glace (quelques dizaines de minutes). Il est donc nécessaire d'aborder l'aspect thermodynamique et cinétique du système lors de sa cristallisation.

La cinétique de cristallisation des hydrates comprend plusieurs phénomènes :

- Le transfert de matière : le Fréon de la phase huile vers la phase aqueuse
- La nucléation
- La croissance
- L'agglomération des cristaux

Les trois derniers points dépendent principalement de la sursaturation, grandeur nécessitant la connaissance de la thermodynamique du système.

IV.2.1.1 Cinétique de cristallisation de l'hydrate de Fréon

Il est intéressant de noter que les différents temps expérimentaux concernant la cinétique de cristallisation pour le système hydrate à différentes fractions volumiques en eau et vitesses de cisaillement sont du même ordre de grandeur : quelques dizaines de minutes. Calculons et comparons ces temps aux temps caractéristiques de transfert de chaleur et de matière théorique dans le système (goutte d'eau et son très proche environnement).

➤ Transfert de matière

Il s'agit du temps que met le Fréon pour passer de la phase huile à la phase eau sans cristallisation. Un temps caractéristique T_m peut être calculé :

$$T_m = \frac{d_p^2}{4D_m} \quad (\text{IV. 24})$$

Avec d_p le diamètre d'une goutte et D_m la diffusivité de matière égale à $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 T_m est donc environ égal à 0,025 s.

Le temps caractéristique de formation d'une goutte cristallisée (hydrate de Fréon) en ne tenant compte que du transfert de matière (de la surface de la goutte à l'interface du cristal en formation dans la goutte) obéit à l'expression :

$$T'_m = \frac{d_p^2}{24D_m c_{eq} V_{fréon}} \quad (\text{IV. 25})$$

où c_{eq} est la solubilité du Fréon dans l'eau à la température de travail et $V_{Fréon}$ est le volume molaire du Fréon dans l'hydrate. c_{eq} est de l'ordre de $4g.L^{-1}$ soit $29.10^{-3} mol.L^{-1}$ à $-5^{\circ}C$ [Ashworth, 1988] et $V_{Fréon} = 0,33 L.mol^{-1}$.

La valeur de T'_m est environ 0,5 s.

➤ *Transfert de chaleur*

Il s'agit du temps que met la chaleur dégagée par la cristallisation de l'hydrate pour être évacuée.

$$T_{th} = \frac{d_p^2}{4D_{th}} \quad (IV. 26)$$

D_{th} est la diffusivité thermique égale à $10^{-7} m^2.s^{-1}$.

Donc T_{th} est environ de 0,25 ms.

D'après les valeurs de ces temps, les transferts de matière et de chaleur ne sont donc pas limitants pour la cinétique de cristallisation. Il faut noter que ces estimations ne tiennent pas compte de la couche d'asphaltène à la surface de la goutte d'eau.

IV.2.1.2 Description thermodynamique du système dans la cellule rhéologique

A l'équilibre, le système contient trois constituants : le xylène, le Fréon et l'eau et quatre phases : un gaz, deux liquides non miscibles : l'eau et le xylène et un solide : l'hydrate. La variance de ce système est donc égale à 1. A pression atmosphérique fixée à 1 bar, la température et les compositions des différentes phases sont fixées. L'écart à l'équilibre, force motrice de la cristallisation, est donc la différence entre la température du système ($-5^{\circ}C$ pendant la formation des hydrates) et la température d'équilibre ($7^{\circ}C$ pour l'hydrate de Fréon). Cet écart peut servir de définition de la sursaturation.

Cette analyse élémentaire mérite cependant d'être complétée et amendée compte tenu du mode opératoire utilisé dans ce travail.

Avant l'apparition des premiers cristaux

A l'instant initial, une quantité donnée de Fréon, calculée par rapport à la quantité d'eau, est introduite dans l'émulsion (dans le tube RMN ou dans la cellule rhéologique qui sont étanches). Le système contient alors trois constituants (eau, xylène, Fréon) et trois phases (gaz, eau, huile = xylène + Fréon) ; le système est alors divariant. A pression et température ambiantes, à l'équilibre, les compositions sont fixées. Le contenu en Fréon de la phase huile est bien sûr inférieur à celui introduit car une partie se trouve dans le ciel gazeux toujours présent. Les transferts sont supposés rapides et donc l'équilibre est atteint à chaque instant. La pression est supposée rester constante, ce qui n'est pas tout à fait exact dans un récipient hermétiquement fermé mais qui reste négligeable. Lors de la descente en température à pression constante, la concentration de la phase huile en Fréon va augmenter et tendre vers la concentration initiale en Fréon introduite. Quand la température de travail est atteinte ($-5^{\circ}C$), la concentration en Fréon de la phase huile se stabilise et reste constante, tant qu'il n'y a pas cristallisation. Compte tenu de la basse température de travail, la quantité de Fréon introduite reste dans le xylène.

Apparition des cristaux

A la température de travail, pendant l'isotherme, la cristallisation se produit. La phase huile s'appauvrit donc en Fréon jusqu'à la disparition complète de l'eau ou du Fréon puisque l'équilibre ne peut se faire qu'à une température fixée : 7°C, le système étant monovariant à pression constante.

L'état qui sera utilisé pour définir la sursaturation correspond au système à l'équilibre à la pression réelle dans la cellule. Le plus simple est de définir l'écart à l'équilibre comme un sous refroidissement ; c'est-à-dire comme la différence entre les températures de travail et d'équilibre.

Il peut également être défini par rapport aux concentrations en Fréon dans le xylène (ou dans l'eau) donc comme la différence entre la concentration en Fréon dans le xylène à la température de travail et à la température d'équilibre (7°C). L'avantage de cette deuxième définition serait de traiter le transfert de matière et la cristallisation de façon voisine et de s'affranchir des variations de pression. Cependant cette façon de faire est erronée car la cinétique de cristallisation ne dépend pas, à l'ordre 0, de la concentration en Fréon introduite.

IV.2.2 Tests de sensibilité des paramètres du modèle

IV.2.2.1 Le modèle d'agglomération/rupture avec les noyaux simplifiés

Le premier modèle d'agglomération / rupture testé comporte des noyaux simples dans les équations de bilan de population décrits par les relations (IV. 6) et (IV. 21) qui sont rappelés ci-dessous.

Le noyau d'agglomération s'écrit sous la forme $K_1 = \frac{\theta_k}{\theta_a}$ et le noyau de rupture s'écrit sous la

forme $K_{frag} = \theta_k \dot{\gamma} e^{-\tau_1 / \mu \dot{\gamma}}$. Les paramètres opératoires sont le cisaillement $\dot{\gamma}$ et la fraction volumique en eau ϕ .

Les paramètres à ajuster sont θ_a / θ_k , θ_k , D et τ_1 . Ils sont testés un par un, tous les autres restant constants. Le Tableau IV. 1 répertorie toutes les valeurs de ces paramètres pendant les tests de sensibilité.

	Paramètres fixés					
Paramètres testés	θ_a / θ_k	θ_k	D	τ_1	$\dot{\gamma}$	ϕ
θ_a / θ_k	variable	1 heure	2,3	1000 Pa	250 s ⁻¹	0,03
θ_k	0,01	variable	2,3	1000 Pa	250 s ⁻¹	0,03
D	0,005	1 heure	variable	1000 Pa	250 s ⁻¹	0,03
τ_1	0,01	1 heure	2,3	variable	250 s ⁻¹	0,03
$\dot{\gamma}$	0,01	1 heure	2,3	1000 Pa	variable	0,03
ϕ	0,005	1 heure	2,3	1000 Pa	250 s ⁻¹	variable

Tableau IV. 1 : Valeurs des paramètres pour les différents tests de sensibilité du modèle

➤ *Influence de la variation de la pression de cohésion τ_1*

Tout autre paramètre étant fixé dans le Tableau IV. 1, l'influence de la pression de cohésion est étudiée avec le modèle d'agglomération / rupture simple. Les courbes de viscosité obtenues en fonction du temps sont rassemblées sur la Figure IV. 16.

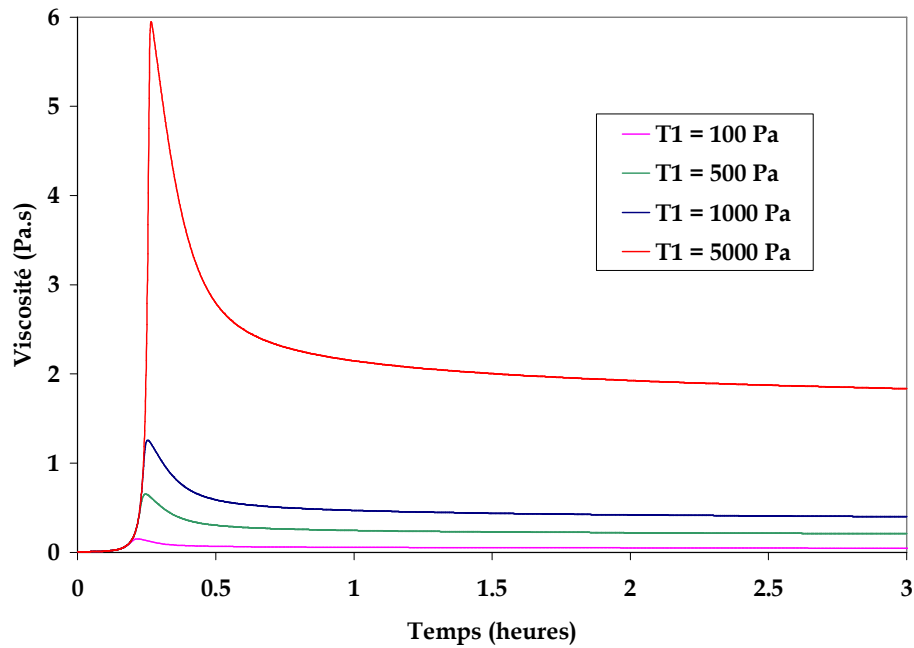


Figure IV. 16 : Influence de la valeur de la pression de cohésion τ_1 sur le modèle agglomération/rupture simple

La pression de cohésion entre deux particules τ_1 semble avoir une influence à la fois sur la hauteur du pic et sur la valeur du plateau de viscosité. Plus τ_1 est grand et plus les valeurs de viscosité maximale et au plateau final sont grandes. Plus la pression de cohésion entre deux particules primaires est importante, plus la suspension à l'état stationnaire est visqueuse.

Plus la valeur de τ_1 est faible et plus la rupture prendra le dessus sur l'agglomération à des viscosités faibles, ce qui est observé avec la valeur de viscosité au pic.

➤ Influence de la valeur du cisaillement

De même que pour τ_1 , l'influence de la valeur du cisaillement est testée, tous les autres paramètres du modèle étant fixes et répertoriés dans le Tableau IV. 1. L'effet du cisaillement est représenté sur la Figure IV. 17.

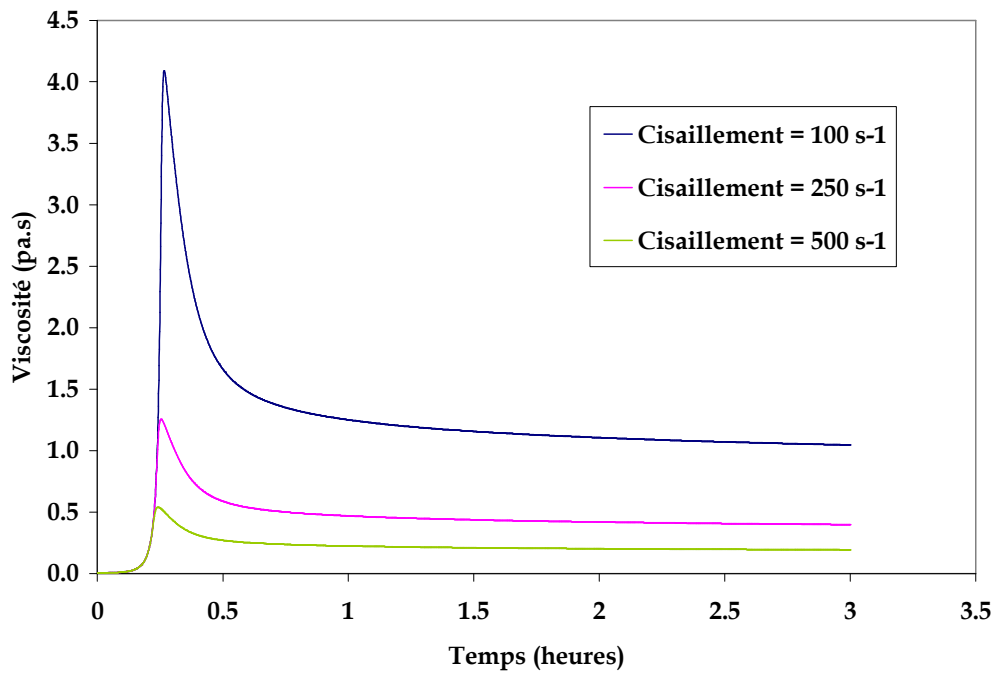


Figure IV. 17 : Influence de la valeur du cisaillement sur le modèle agglomération/rupture simple

Le cisaillement a la même influence que τ_1 sur la hauteur du pic et le palier de viscosité. En imposant un cisaillement élevé aux agglomérats, la contrainte développée est plus grande et casse d'autant mieux les agglomérats, rendant la viscosité plus faible.

➤ *Influence des temps caractéristiques θ_a/θ_k et θ_k*

Étudions maintenant l'influence des temps caractéristiques du modèle sur les courbes de viscosité en fonction du temps. Contrairement aux paramètres précédents, les temps interviennent cette fois dans les deux noyaux du modèle ce qui fait que leur influence sur la valeur de la viscosité et la forme de la courbe n'est pas directe. Les différents tests sont répertoriés sur la Figure IV. 18.

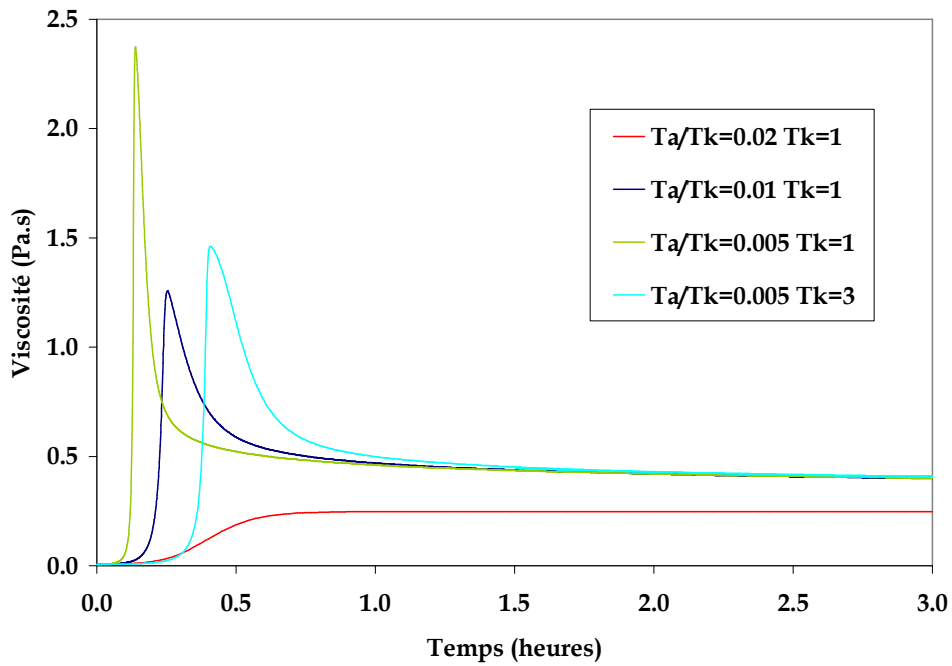


Figure IV. 18 : Influence de la valeur des temps caractéristiques sur le modèle agglomération/rupture simple

Le rapport $\frac{\theta_a}{\theta_k}$ a une influence directe sur le phénomène d'agglomération. A θ_k constant, plus θ_a est petit et plus l'agglomération se fait rapidement : le pic est d'autant plus accentué. En outre, si θ_a est pris trop grand, l'agglomération n'est pas suffisante pour que le phénomène de rupture puisse prendre place (cf courbe rouge : $T_a/T_k=0,02$ et $T_k=1$). L'agglomération est stoppée lorsque toutes les gouttes d'eau sont cristallisées.

A $\frac{\theta_a}{\theta_k}$ constant, plus θ_k est grand et plus la cristallisation, et donc l'agglomération, commence tardivement. Cependant, la même forme de pic apparaît, seule la hauteur diffère.

Il est à remarquer que les valeurs de viscosité finale de la suspension sont indépendantes de la valeur des temps caractéristiques de cristallisation et d'agglomération, à partir du moment où la viscosité est assez importante pour que le phénomène de rupture entre en jeu. En effet, pour le cas où $\frac{\theta_a}{\theta_k} = 0.02$ et $\theta_k = 1$, l'augmentation de la viscosité due à l'agglomération n'est pas assez importante pour qu'il y ait rupture des agglomérats.

➤ Influence de la dimension fractale D

L'influence de la dimension fractale est également testée. Les résultats sont représentés sur Figure IV. 19. La dimension fractale intervient de façon directe dans le noyau de rupture et de façon indirecte dans le noyau d'agglomération car elle intervient dans le calcul de la viscosité.

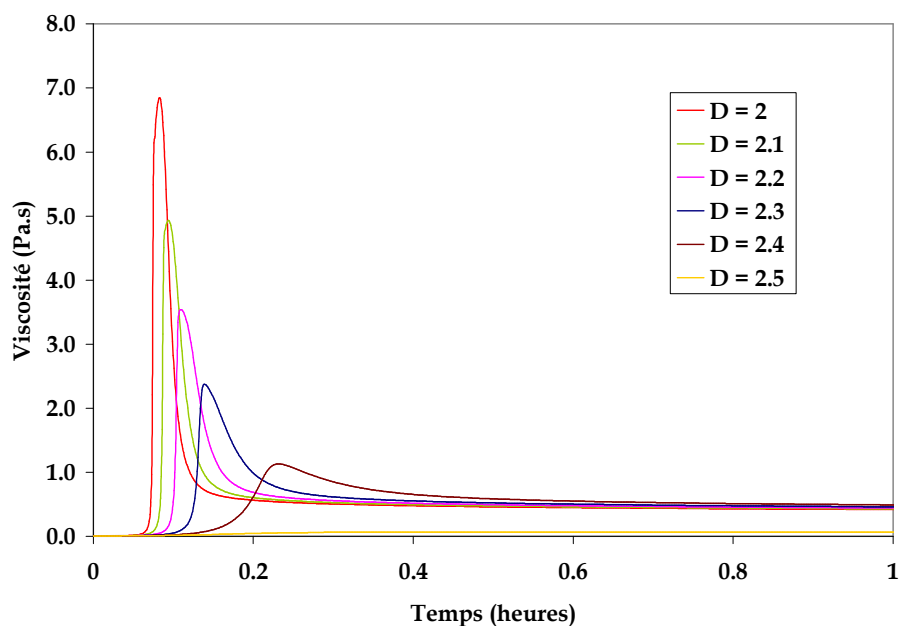


Figure IV. 19 : Influence de la valeur de la dimension fractale sur le modèle agglomération/rupture simple

Au vu des tests sur l'effet de la dimension fractale, plus D est petit et plus le pic de viscosité est prononcé. En effet, plus D est petit, plus les agglomérats sont poreux et donc plus la viscosité de la suspension après agglomération est importante. En revanche, la dimension fractale n'a pas d'effet sur la viscosité finale.

➤ Influence de la fraction volumique

L'influence de la fraction volumique en eau sur la forme de la courbe de viscosité en fonction du temps est montrée sur la Figure IV. 20.

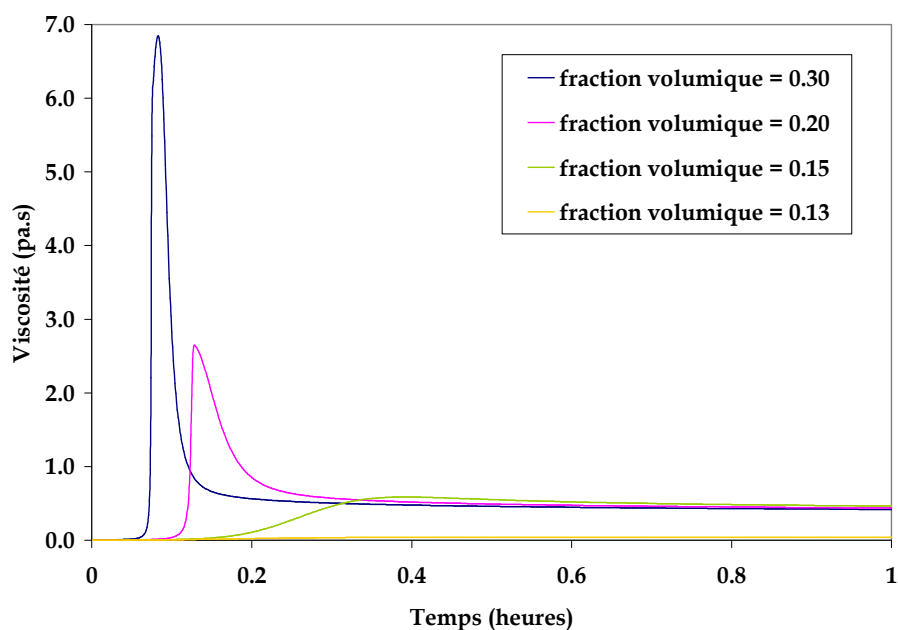


Figure IV. 20 : Influence de la valeur de la fraction volumique en eau sur le modèle agglomération/rupture simple

Plus la fraction volumique en eau est grande, plus la viscosité maximale est importante. En revanche, la fraction volumique en eau ne semble pas avoir d'influence sur la valeur du palier final de viscosité. De plus, si la fraction volumique est trop petite, le pic disparaît car l'agglomération est limitée et ne permet pas d'atteindre la rupture des agglomérats. Pour observer un pic et un phénomène de rupture pour une telle fraction volumique, il faut baisser la valeur de la dimension fractale. On pourrait s'attendre à ce que, plus il y a de gouttes d'eau au départ dans la suspension, plus la viscosité finale de la suspension est grande. Ceci n'apparaît pas avec ce modèle car le terme de rupture ne rend pas compte de la taille de l'agglomérat.

Il semble donc nécessaire d'améliorer le modèle en faisant intervenir la taille de l'agglomérat i et la dimension fractale D dans le noyau de rupture.

IV.2.2.2 Le modèle d'agglomération / rupture avec une dépendance de la taille dans le noyau de rupture

Dans ce modèle, le noyau d'agglomération s'écrit toujours sous la forme (IV. 6) et le noyau de rupture dépend maintenant de la taille de l'agglomérat i d'après les relations (IV. 16) et (IV. 19) :

$$K_i^F = \theta_k \dot{\gamma} \exp \left(\frac{-Ai^{\frac{D-3}{D}} \frac{F_a}{d_p^2}}{\mu \dot{\gamma}} \right) \quad (\text{IV. 27})$$

➤ Influence de la fraction volumique

La fraction volumique en eau doit maintenant avoir une influence sur les valeurs de la viscosité finale. Différents essais ont été réalisés afin de vérifier ce point. L'exemple d'un test avec $\theta_k = 1$ heure, $\tau_1 = 1000$ Pa, $\dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}$ et ϕ variable est représenté sur la Figure IV. 21.

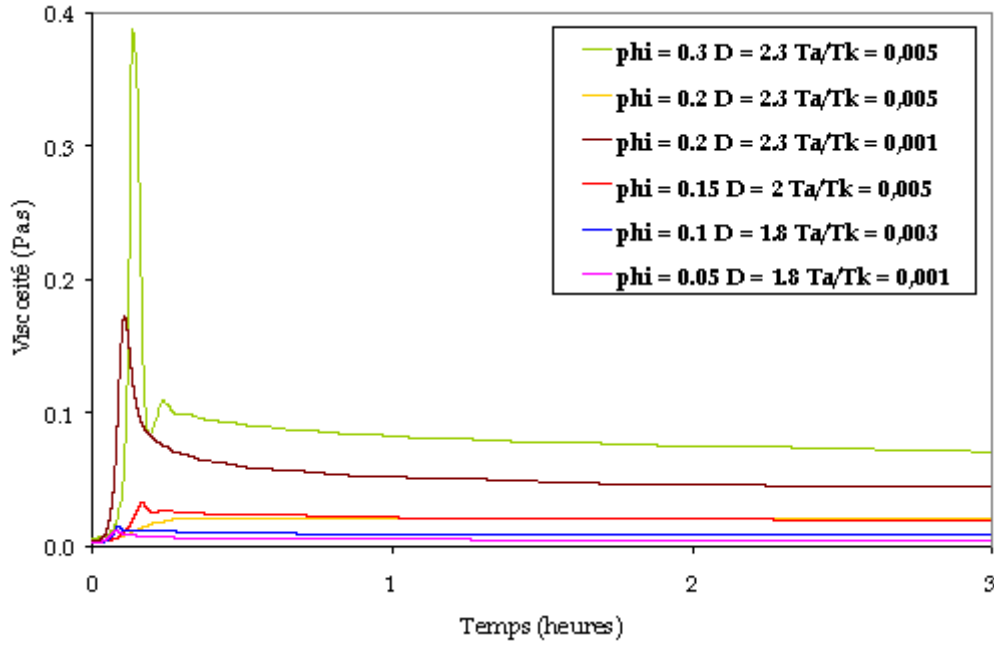


Figure IV. 21 : Influence de la fraction volumique en eau sur le modèle agglomération/rupture dépendant de la taille

Avec le modèle dans lequel le noyau de rupture dépend de la taille de l'agglomérat, la valeur de la viscosité finale de la suspension dépendent de la fraction volumique en eau, contrairement au modèle avec le noyau de rupture simplifiée (Figure IV. 20).

Cependant, il est nécessaire de diminuer la dimension fractale et de changer la valeur de $\frac{\theta_a}{\theta_k}$ lorsque la valeur de la fraction volumique diminue afin d'avoir un pic de viscosité et donc un phénomène d'attrition. Sinon, l'agglomération n'est pas assez forte pour atteindre des valeurs de viscosité pour lesquelles la rupture peut prendre place. En effet, pour $\phi=0.2$, $D = 2.3$, si $\frac{\theta_a}{\theta_k} = 0.005$ (comme pour l'exemple avec $\phi=0.3$), l'augmentation de la viscosité n'est pas assez importante pour atteindre la rupture des agglomérats. Il est donc nécessaire de diminuer la valeur de ce rapport: il est pris égal à 0.001.

Évaluons l'influence du changement de ces deux paramètres sur les valeurs de la viscosité au cours du temps.

➤ Influence de la dimension fractale

Les tests ont été réalisés pour des valeurs de $\frac{\theta_a}{\theta_k} = 0.005$, $\theta_k = 1$ heure, $\tau_1 = 1000$ Pa, $\dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}$ et $\phi = 0.3$. Les résultats sont représentés sur la Figure IV. 22.

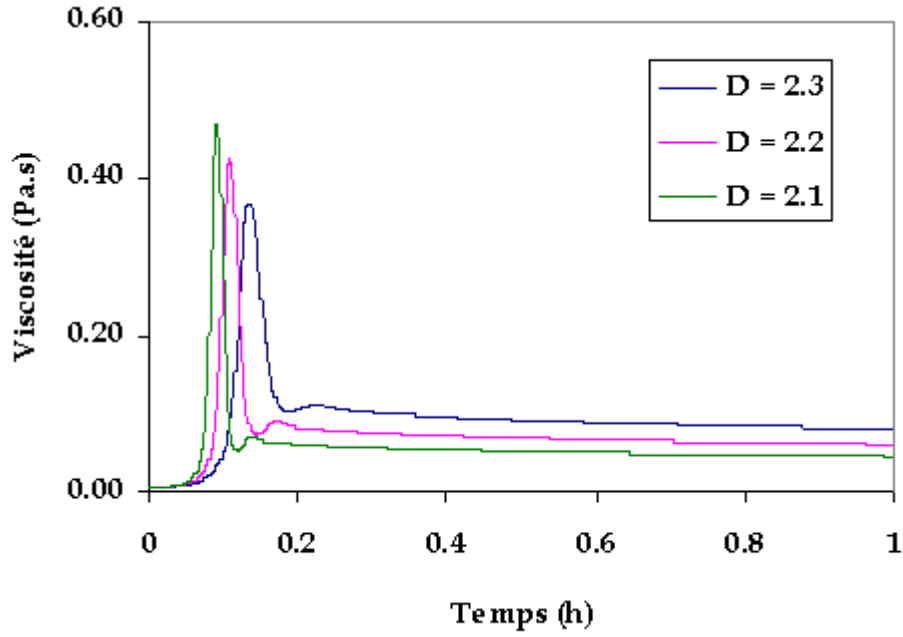


Figure IV. 22 : Influence de la valeur de la dimension fractale sur la viscosité au cours du temps pour le modèle agglomération / rupture dépendante de la taille de l'agglomérat

D'après la Figure IV. 22, la valeur de la dimension fractale D a un effet notable sur la forme du pic et donc la valeur maximale de la viscosité et sur la valeur finale de la viscosité.

D'après la relation (IV. 27), la viscosité finale est contrôlée par le terme de rupture et donc par $\exp\left(-\sigma_i/\tau\right)$

avec $\sigma_i = Ai^{\frac{D-3}{D} \times 2.2} \frac{F_a}{d_p^2}$. Quand D est égal à une valeur comprise entre 1,8 et 2,3, l'exposant $\frac{D-3}{D} \times 2.2$ est proche de 1, la valeur de la viscosité finale n'est donc pas très affectée par le changement de la valeur de la dimension fractale. La variation de la valeur de viscosité finale sera néanmoins prise en compte pour l'établissement des barres d'erreur.

➤ *Influence du rapport des temps caractéristiques d'agglomération et de cristallisation*
 θ_a/θ_k

De même, l'effet de θ_a/θ_k a été considéré pour un système avec $\theta_k = 1, \tau_1 = 1000 \text{ Pa}, \dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}, \phi = 0,3$ et $D = 2.3$. Les résultats sont reportés sur la Figure IV. 23.

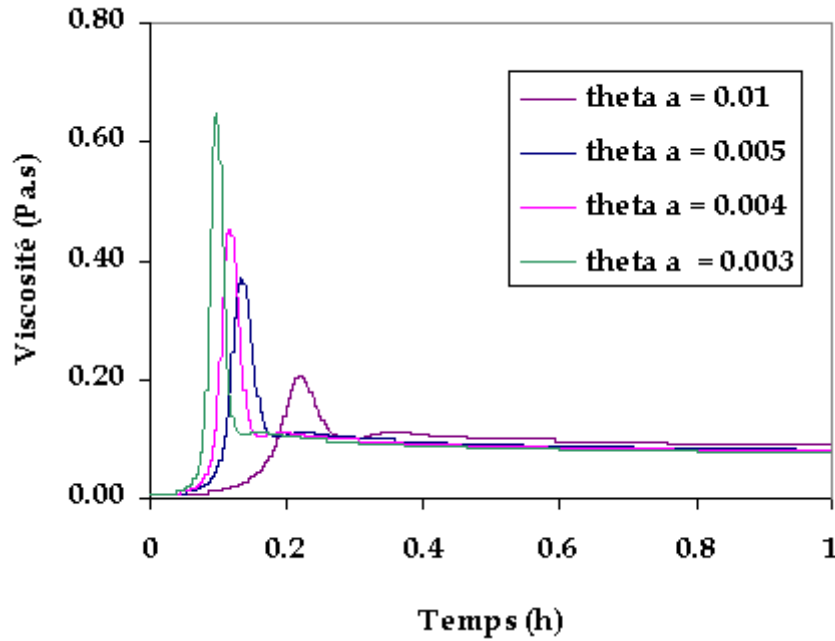


Figure IV. 23 : Influence de la valeur du rapport $\frac{\theta_a}{\theta_k}$ sur les valeurs de la viscosité au cours du temps

La valeur de $\frac{\theta_a}{\theta_k}$ n'a quasiment pas d'influence sur la valeur de la viscosité finale de la suspension.

Ces tests vont permettre de pouvoir estimer les erreurs sur les valeurs de viscosité dues au changement de D et de $\frac{\theta_a}{\theta_k}$. D'après la relation (IV. 1), ces erreurs sont répercutées sur les valeurs de la fraction volumique effective dans la loi de puissance. Ainsi des barres d'erreur vont pouvoir être données sur le graphique représentant les lois de puissance.

Des instabilités numériques sont observées sur certaines des courbes des Figure IV. 21, Figure IV. 22 et Figure IV. 23. Il a été vérifié qu'elles provenaient d'un phénomène numérique et non physique. En effet, ces instabilités s'amenuisent quand le pas de temps et la taille maximale de l'agglomérat sont diminués. De plus, il est vérifié systématiquement que la fraction volumique effective, variable au cours du temps, est toujours inférieure à 0,57 et que toute l'eau a été convertie en cristaux pendant les différents tests.

Dans le Tableau IV. 2 sont récapitulés les effets des différents paramètres sur le pic de viscosité et la viscosité finale

	θ_k	θ_a / θ_k	Φ	D	τ_1	$\dot{\gamma}$
Pic de viscosité	++	++	++	+	++	++
Viscosité finale	0	0	++	+	++	++

Tableau IV. 2 : Influence des paramètres sur le pic et la viscosité finale

IV.2.3 Comparaison aux résultats expérimentaux. Identification des paramètres

Dans cette partie, les résultats expérimentaux et le modèle basé sur le bilan de population sont confrontés afin de voir dans quelle mesure celui-ci est prédictif. Nous comparerons, dans un premier temps, la loi de puissance déduite à partir des viscosités finales expérimentales des suspensions et celle issue des résultats donnés par le modèle de bilan de population. Dans un second temps, quelques cas expérimentaux seront confrontés au modèle puis nous discuterons de la validité du modèle et des valeurs des paramètres provenant de l'identification.

IV.2.3.1 Comparaison du modèle SLA au modèle d'agglomération / rupture basé sur un bilan de population

Dans cette partie, le modèle d'agglomération limitée par le cisaillement SLA (Figure IV. 8), issu des résultats expérimentaux, est comparé au modèle d'agglomération et de rupture, cette dernière dépendant de la taille des agglomérats. Ce second modèle est basé sur un bilan de population de particules et a été développé dans ce travail.

Pour cela, pour différentes valeurs de fraction volumique en eau et à différents cisaillements, la fonction $\phi_{eff} / \phi = f(\mu \dot{\gamma})$ est tracée grâce aux valeurs de viscosités et de fraction volumique effective finales tirées des différentes simulations.

Dans le modèle de bilan de population, les paramètres imposés sont $\dot{\gamma}, \phi, \theta_a / \theta_k, \theta_k, D$ et τ_1 . Dans le modèle SLA basé sur la théorie de Mills, les suspensions de particules obéissent à la fonction $\phi_{eff} / \phi = f(\mu \dot{\gamma})$ sous forme d'une loi de puissance. Ce modèle permet de tirer des informations sur la structure des agglomérats et leur mécanisme de rupture.

Sur la Figure IV. 24 est représentée la fonction f issue du modèle de bilan de population pour un système avec une pression de cohésion imposée de 1000 Pa. Chaque point correspond à un jeu de paramètres $\dot{\gamma}, \phi$. Les coordonnées du point sont obtenues à partir des valeurs de la

fraction volumique effective et de viscosité en fin de simulation. D et $\frac{\theta_a}{\theta_k}$ sont pris constants, mais ajustés pour certains, de manière à avoir un pic de viscosité c'est à dire un phénomène d'agglomération puis de rupture.

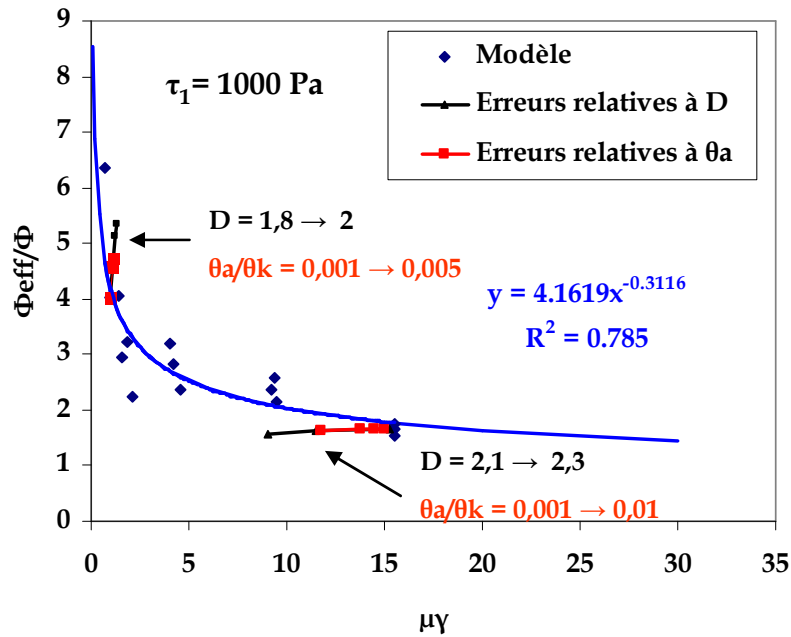


Figure IV. 24 : Fonction f issue des données du modèle de bilan de population pour $\tau_1 = 1000$ Pa

La fonction f peut être approchée par une fonction puissance (IV. 2):

$$\frac{\phi_{eff}}{\phi} = 4,1619\tau^{-0,3116}$$

Il en est déduit $x = (3-D)m = 0,3116$. et $\tau_0 \approx 100Pa$.

Les barres d'erreur ont été calculées à l'aide de tests effectués à différentes valeurs de dimension fractale et de temps caractéristiques de cristallisation et d'agglomération.

Dans le système étudié (eau dans xylène + trichlorofluorométhane XFA), les résultats expérimentaux tirés du modèle SLA, donnent une valeur de $\tau_0 \approx 700Pa$ et $x = 0,3$. Pour se rapprocher de cette valeur de pression de cohésion moyenne τ_0 au sein de l'agglomérat, il faut changer la valeur de pression de cohésion entre deux particules τ_1 dans le modèle. Elle est prise, cette fois, égal à 5000 Pa.

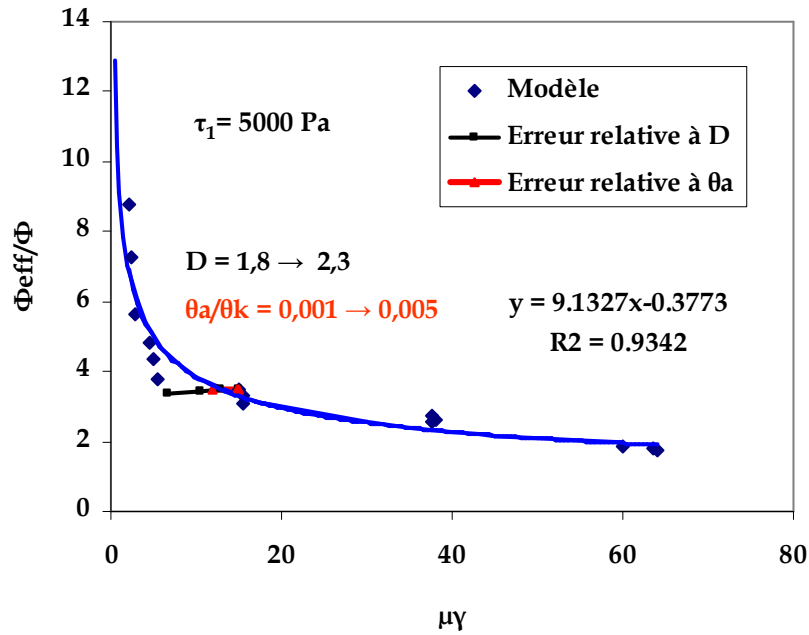


Figure IV. 25 : Fonction f issue des données du modèle de bilan de population pour $\tau_1 = 5000 \text{ Pa}$

Il en est déduit $x = (3-D)m = 0,3773$. et $\tau_0 \approx 350 \text{ Pa}$.

En augmentant la pression de cohésion entre deux particules primaires τ_1 imposée comme paramètre du modèle, la pression de cohésion moyenne au sein de l'agglomérat τ_0 , issue du modèle SLA, se trouve augmentée également. Il en est de même pour la valeur de x qui représente la structure et le mécanisme de rupture de l'agglomérat.

IV.2.3.2 Application du modèle de bilan de population à quelques courbes expérimentales

Le modèle issu du bilan de population a été confronté à quelques évolutions expérimentales de la viscosité en fonction du temps. Les trois points suivants ont été respectés dans la mesure du possible pour identifier les paramètres du modèle :

- La hauteur du pic de viscosité
- La largeur du pic de viscosité
- La valeur du palier de viscosité

Quelques exemples de confrontations de courbes expérimentales aux modèles sont présentés sur les Figure IV. 26, Figure IV. 27, Figure IV. 28 et Figure IV. 29. Les jeux de paramètres utilisés sont répertoriés dans le Tableau IV. 3

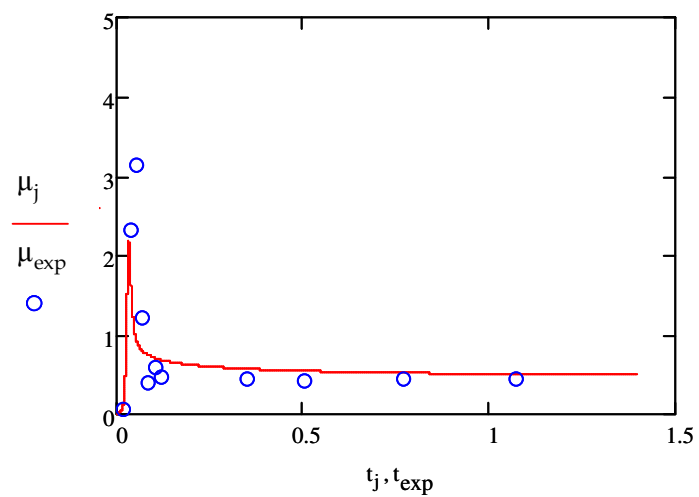


Figure IV. 26 : Fraction volumique en eau de 33.6% et vitesse de cisaillement de $500s^{-1}$

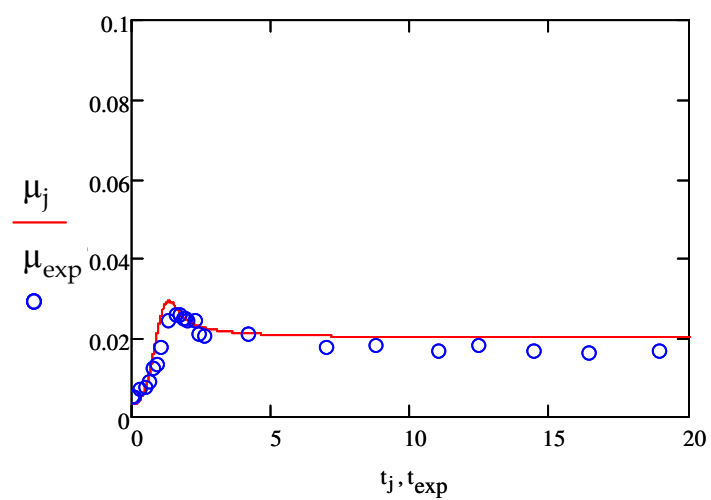


Figure IV. 27 : Fraction volumique en eau de 15.1% et vitesse de cisaillement de $100s^{-1}$

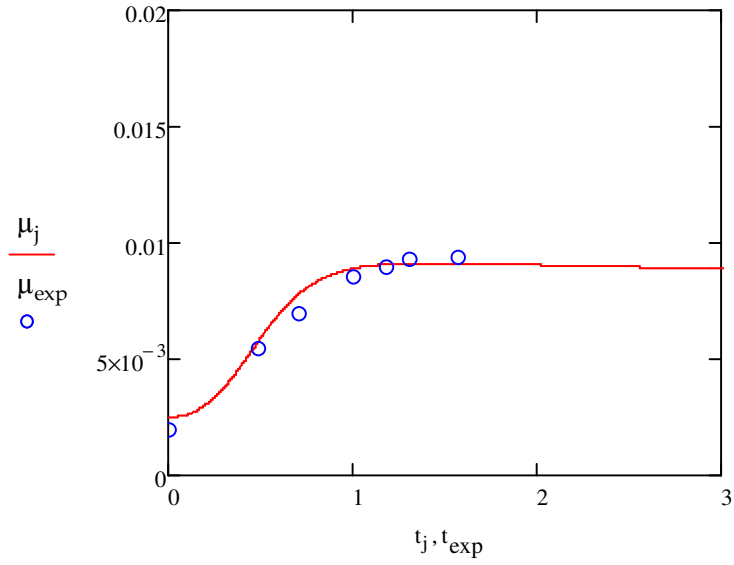


Figure IV. 28 : Fraction volumique en eau de 8.4 % et vitesse de cisaillement de 250s^{-1}

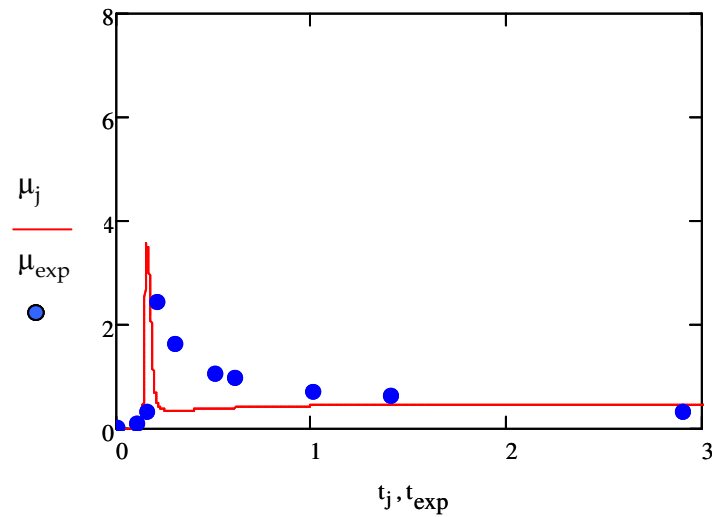


Figure IV. 29 : Fraction volumique en eau de 33.9 % et vitesse de cisaillement de 250s^{-1}

Les trois premières simulations s'ajustent bien aux points expérimentaux. En revanche, sur la Figure IV. 29, la largeur et surtout la dissymétrie du n'est pas reproduite. Nous discuterons de ce point dans la prochaine partie.

Les valeurs des paramètres associés à chaque simulation, optimisées après comparaison aux données expérimentales, sont répertoriées dans le Tableau IV. 3. Ce tableau contient à la fois les paramètres des tests des Figure IV. 26, Figure IV. 27, Figure IV. 28 et Figure IV. 29 et d'autres tests non présentés ici.

Fraction Volumique en eau	Cisaillement	Température de travail	τ_1 (Pa)	D	θ_a (h)	θ_k (h)	θ_k/θ_a
0.339	250	1°C	10000	2.3	0.009	0.8	89
0.324	250	-2°C	40000	2.3	0.013	0.6	46
0.329	100	-5°C	40000	2.3	0.005	0.3	60
0.336	500	-5°C	20000	2.4	0.001	0.7	70
0.174	100	-5°C	1000	2.1	0.005	0.5	100
0.151	100	-5°C	4000	1.9	0.05	2.5	50
0.134	100	-5°C	1200	1.8	0.015	4	266
0.0839	250	-5°C	40000	1.7	0.04	1.6	40
0.0534	250	-5°C	1200	1.8	0.02	14	700

Tableau IV. 3 : Tableau répertoriant les différentes valeurs des paramètres $\theta_a/\theta_k, \theta_k, D, \tau_1$ pour $\dot{\gamma}$ et ϕ donnés

La taille des agrégats au cours du temps a pu également être visualisée :

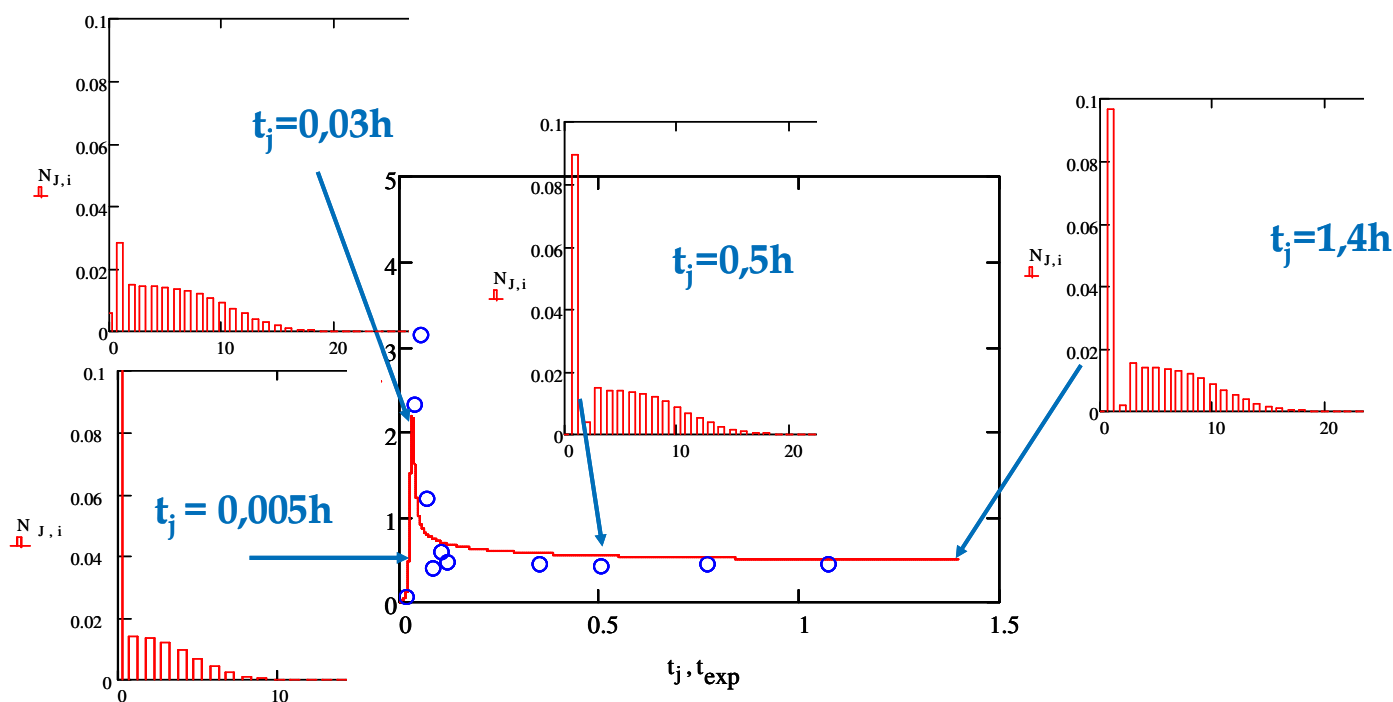


Figure IV. 30 : Evolution de la taille des agrégats au cours du temps – Exemple d’une fraction volumique en eau de 33.6% et vitesse de cisaillement de 500s⁻¹

D’après la Figure IV. 30, on voit le nombre de particules primaires augmenter au cours du temps ce qui est synonyme d’érosion de l’agrégat. De plus, la proportion des petits agrégats est importante mais ceci est accentué par la représentation en nombre de la distribution des tailles d’agrégats. Si cette représentation était en volume ou en masse, la proportion des grands agrégats seraient favorisée. L’évolution de la taille des agrégats permet d’avoir une idée plus réelle de ce qui se passe dans une suspension agrégée d’hydrates avec notre modèle.

IV.2.3.3 Conclusions : discussion à propos des paramètres du modèle et limitations

- *Comparaison de l'état stationnaire entre le modèle de bilan de population et le modèle d'agglomération limitée par le cisaillement SLA*

D'après le modèle SLA, les suspensions suivent une loi de puissance du type f : $\phi_{eff}/\phi = f(\mu \dot{\gamma})$. Le modèle par bilan de population élaboré dans ce chapitre permet également de rendre compte d'une telle loi de puissance (Figure IV. 24 et Figure IV. 25).

Pour le modèle de bilan de population, la même dépendance générale avec la fraction volumique est observée. En revanche, la dépendance au cisaillement est moins importante, mais quand le cisaillement varie, les valeurs de ϕ_{eff}/ϕ et de $\mu \dot{\gamma}$ ne s'éloignent pas trop de la courbe qui représente le modèle SLA.

Les résultats expérimentaux, qui permettent de tracer la courbe du modèle SLA, présentent trop d'incertitudes pour pouvoir savoir lequel des deux modèles représente le mieux la réalité. Cependant ces deux modèles représentent la même tendance: la variation de ϕ_{eff}/ϕ avec la contrainte $\mu \dot{\gamma}$, μ étant la viscosité finale.

- *Discussion à propos des paramètres du modèle*

Les six paramètres testés ont une influence sur la forme de la courbe temporelle de viscosité pendant la cristallisation / agglomération. Nous allons essayer de comprendre et d'interpréter leurs différentes influences.

- **La pression de cohésion τ_1**

Dans les exemples montrés sur les Figure IV. 26, Figure IV. 27 et Figure IV. 28 , la valeur de la pression de cohésion entre deux particules τ_1 dans un agglomérat doit être prise différente selon les cas expérimentaux pour pouvoir rendre compte de la hauteur du palier de viscosité. Ceci est dû à la dispersion des points expérimentaux autour de la courbe représentant la loi de puissance du modèle d'agglomération. En effet, si le point est juste sur cette courbe, la valeur de τ_1 correspond à celle donnée par la loi de puissance. Mais si le point s'en écarte légèrement, cette valeur peut être bien différente car une erreur de 100% sur la viscosité conduit à des erreurs très faibles sur ϕ_{eff}/ϕ et $\mu \dot{\gamma}$ (cf III.3.2).

- **Le temps caractéristique de cristallisation θ_k**

Le temps caractéristique de cristallisation θ_k représente le temps intrinsèque de cristallisation d'une goutte d'eau. Il est donc fonction de la probabilité qu'une goutte d'eau

cristallise et est comparé à l'ordre de grandeur du temps $\frac{1}{2}$ qui, expérimentalement, est de quelques dizaines de minutes.

La valeur de θ_k trouvée par le modèle est d'environ une heure voire plus, ce qui signifie que si l'agglomération ne jouait pas un rôle dans la cinétique de cristallisation, le temps de cristallisation serait d'une heure. Or, expérimentalement, le temps $\frac{1}{2}$ est plus court. Ceci corrobore le rôle accélérateur de l'agglomération dans la cinétique de cristallisation. Ce phénomène est bien pris en compte dans le modèle.

- **Le temps caractéristique d'agglomération θ_a**

Dans tous les exemples présentés dans le Tableau IV. 3, le temps caractéristique d'agglomération θ_a est de l'ordre de 10^{-2} heure c'est à dire de l'ordre de la minute.

Théoriquement, $\theta_a = \frac{\pi}{\phi_{H_2O} \gamma \alpha C}$ (équation (IV. 15)) et est estimé à 0.3s si $\dot{\gamma} = 100s^{-1}$, $\Phi_{H_2O} =$

0,1, $C = 1$ et si l'efficacité α est égale à 1. L'efficacité doit donc être très inférieure à 1 pour atteindre des θ_a de l'ordre de la minute. Ceci est dû aux asphaltènes qui stabilisent les gouttes d'eau et sont des anti-agglomérants. Ils ralentissent donc le processus d'agglomération.

- **La dimension fractale D**

Dans le modèle, la dimension fractale D doit, elle, varier en fonction de la fraction volumique pour rendre compte d'un pic de viscosité : plus la fraction volumique est petite et plus la dimension fractale doit être prise petite.

Ceci peut s'expliquer par un phénomène de compaction des agglomérats. En effet, quand la fraction volumique en eau de départ est importante, les agglomérats ont moins la possibilité d'être lâches car, très vite, ils se "gênent". Ils ont donc tendance à se compacter: leur dimension fractale augmente [Guéry, 2006]. Au contraire, quand la fraction volumique est faible, les particules peuvent former des objets plus lâches, mais qui peuvent également se compacter au cours du temps. D varie avec la fraction volumique effective au cours du temps d'expérience [Selomulya, 2001]. Ces observations montrent que la concentration en particules peut avoir un effet sur la structure des agglomérats. Il faudrait rendre compte dans le modèle de bilan de population d'une évolution de D avec la fraction volumique effective par un phénomène de compaction en plus de celui de rupture.

La constance de la dimension fractale au cours du processus peut expliquer le fait que la largeur du pic sur la Figure IV. 29 ne soit pas reproduite. En effet si la dimension fractale varie avec le temps, d'après la courbe rouge de la Figure IV. 31, tirée de la Figure IV. 22, le pic de viscosité s'élargit et devient asymétrique.

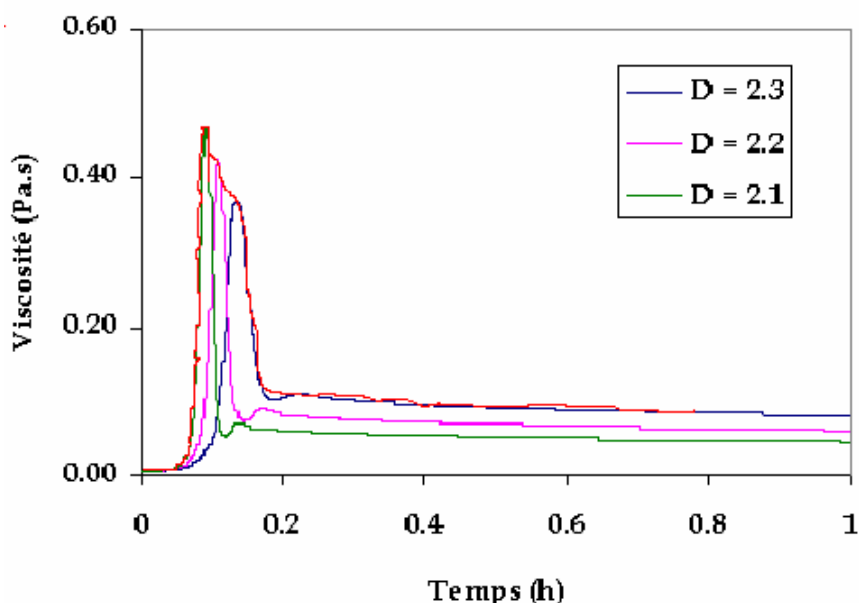


Figure IV. 31 : Influence du changement de valeur de la dimension fractale sur la forme du pic de viscosité

Dans le cas correspondant à la Figure IV. 29, la largeur du pic expérimental peut aussi provenir du fait que toute l'eau n'est pas convertie en hydrate (cas 30% d'eau) alors que dans le modèle il est supposé que toutes les gouttes d'eau se sont transformées en particules solides.

➤ Conclusions du travail de modélisation

Nous avons donc montré, dans ce travail de modélisation, qu'en réalité les deux modèles d'agglomération développés dans la partie bibliographique coexistent :

- Le modèle d'agglomération par contact qui donne une taille maximale d'agglomérat entraînant un pic de viscosité de la suspension
- Le modèle SLA qui, lui, entraîne une réduction de la viscosité due à la rupture ou l'érosion des agglomérats et une viscosité d'équilibre finale.

Ce point constitue l'originalité du travail de modélisation de cette thèse qui est appuyé sur des résultats expérimentaux de rhéologie.

CONCLUSIONS
ET PERSPECTIVES

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins capables de s'agglomérer et de boucher les pipelines pendant la production de pétrole brut dans des conditions d'offshore profond. Ces particules, par un mécanisme couplé de cristallisation / agglomération, tendent progressivement à former un bouchon et donc empêchent ou ralentissent la production de pétrole.

Dans l'avenir, ce problème de bouchage va s'accroître avec l'exploitation de champs satellites, qui sont des champs moins productifs et situés plus loin des plates-formes pétrolières. Dans ce cas, les conduites sont de très longues distances (jusqu'à plusieurs centaines de kilomètres) et leur isolation, réalisée pour éviter la formation des hydrates, pose des problèmes de coût et d'efficacité. Les solutions envisagées sont doubles. La première est de laisser se former des hydrates dans ce type de conduites en s'assurant qu'ils ne s'agglomèrent pas, ou du moins pas jusqu'à former un bouchon. La seconde consiste à installer un séparateur eau / huile en tête de puits avant la conduite pour baisser la quantité d'eau et ainsi limiter la formation des hydrates. Dans ces deux cas, un modèle prédictif qui donne les conditions d'écoulement en présence de particules d'hydrate est indispensable.

Ce travail avait pour but d'étudier la cinétique de cristallisation et d'agglomération des hydrates à l'origine du problème de bouchage des conduites. Pour cela, une étude expérimentale a été réalisée sur des suspensions de particules de glace et d'hydrate modèle (trichlorofluorométhane) dispersées dans une phase hydrocarbure. Deux principales techniques de caractérisation ont été utilisées : la RMN relaxométrie qui permet de suivre la cinétique de cristallisation et la conversion d'eau en cristaux ; et la rhéologie qui permet, elle, de suivre la cinétique d'agglomération. Un cisaillement calibré à partir du cisaillement imposé en rhéologie a été adapté en RMN afin de reproduire les mêmes conditions expérimentales et ainsi de pouvoir comparer les résultats des deux techniques. Ce point est une des originalités de ce travail.

Pour mieux comprendre le phénomène d'agglomération de particules d'hydrates dans une émulsion eau dans huile, trois émulsions modèles sont utilisées dans ce travail. La phase dispersée est de l'eau pure. Le tensioactif qui stabilise les trois émulsions est constitué par des asphaltènes. Ils sont obtenus à partir du brut vénézuélien SINCOR par précipitation dans de l'heptane. Seule la phase huile diffère. Il s'agit d'huiles simples dont les caractéristiques sont parfaitement connues afin de maîtriser le système étudié. La composition de la phase huile varie dans le but d'étudier l'influence de deux paramètres sur les processus de cristallisation et d'agglomération des particules de glace et d'hydrate :

- La physico-chimie de l'interface eau / huile : émulsion très stable et moins stable
- Le type de particules : glace et hydrate

Les principales conclusions de ce travail expérimental ont été de mettre en évidence le rôle significatif de l'état de floculation des asphaltènes sur les cinétiques de cristallisation et d'agglomération des particules de glace. Les asphaltènes proches de leur état de floculation gênent et ralentissent la cristallisation / agglomération des particules de glace et rend ce mécanisme davantage proche d'une cristallisation / agglomération de réacteurs indépendants plutôt que d'un phénomène collectif par contact. Une différence notable sur ces phénomènes a également été mise en évidence entre les particules de glace et d'hydrate à même physico-chimie d'interface. De plus, la relaxométrie RMN sous cisaillement a permis de suivre la cinétique de formation des cristaux ce qui est une méthode originale et encore

jamais utilisée pour cette application. En revanche, malgré nos espérances, cette technique n'a pas permis de caractériser la structure des agglomérats.

A partir de ces résultats expérimentaux, il a été mis en évidence des modes de cristallisation / agglomération différents suivant les systèmes étudiés. Après avoir analysé ces différents modes de cristallisation / agglomération, le comportement des suspensions d'hydrates de Fréon a été modélisé.

Dans la littérature, deux modèles d'agglomération existent : le modèle d'agglomération par contact qui donne une taille maximale d'agglomérat entraînant un pic de viscosité de la suspension et le modèle d'agglomération limitée par le cisaillement SLA qui, lui, entraîne une réduction de la viscosité due à la rupture ou à l'érosion des agglomérats pour atteindre finalement une viscosité d'équilibre.

Le modèle élaboré dans ce travail montre, qu'en réalité, la coexistence de ces deux modèles intervient dans le processus d'agglomération des particules d'hydrate. En effet, notre modèle comporte un terme d'agglomération qui représente une agglomération par contact, et un terme de rupture qui représente une agglomération limitée par le cisaillement. Ces deux termes permettent de modéliser toute la réponse rhéologique des suspensions d'hydrate et non plus seulement la valeur de la viscosité finale comme dans le modèle SLA. Ce modèle donne accès aux paramètres de cinétique de cristallisation et d'agglomération, ainsi qu'aux paramètres de structure des agglomérats.

Ce modèle, après avoir été amélioré, devra permettre de prédire des tests sur des particules d'hydrate dans une boucle d'écoulement plus proche d'un système réel de conduite, avec des pétroles bruts et des hydrates de gaz (et non plus des huiles simples et des hydrates modèles). Une sonde Lasintec, qui mesure des longueurs de cordes, installée sur cette boucle d'écoulement permettra par ailleurs d'avoir des informations expérimentales sur la taille et la structure des agglomérats et donc améliorera ce modèle de prédiction de bouchage des conduites. La connaissance de ces différents paramètres, à fraction volumique en eau et cisaillement donnés, permettra *in fine* de prédire ce qui va se passer en écoulement dans une conduite.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ait-Kadi A., Marchal P., Choplin L. **(2002)** Quantitative analysis of mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, 1166-1174
- Arjmandi M., Tohidi B., Danesh A., Todd A.C. **(2004)** Is subcooling the right driving force for testing low-dosage hydrate inhibitors?, *Chemical Engineering Science*, 60, 1313-1321
- Arla D. **(2006)** Acides naphéniques-Hydrates de gaz: Influence de l'interface eau/huile sur les propriétés dispersantes d'un brut acide, *Thèse*, Université de Pau et des pays de l'Adour, France
- Ashworth, R.A.; Howe, G.B.; Mullins, M.E.; Rogers, T.N. **(1988)** Air-Water Partitioning Coefficients of Organics in Dilute Aqueous Solutions, *J. Hazard. Mater.*, 18, 25-36
- Austvik, T., Xiaoyun. L. and Gjertsen, L.H. **(2000)** Hydrate plug properties: Formation and removal of plugs. *Proceedings of the 3rd International Conference on Gas Hydrates*, G.D. Holder & P.R. Bishnoi, Ed., Salt Lake City, Utah, USA. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 294-303
- Avendano-Gomez J.R., Limas-Ballesteros R., Garcia-Sanchez F. **(2005)** Modeling of trichlorofluoromethane hydrate formation in a W/O emulsion submitted to steady cooling, *International Journal of Thermal Sciences*, 45, 494-503
- Behar, E., Delion, A.S., Sugier, A. and Thomas, M. **(1994)** Plugging control of production facilities by hydrates, *Annals of the New York Academy of Science*, 715, 265-280
- Brito de la Fuente E., Leuliet J.C., Choplin L., Tanguy P.A. **(1992)** On the shear thinning behavior on mixing with helical ribbon impeller, *A.I.Ch.E. Symp. Series*, 286, 28-32
- Brochette P., Emulsification: Élaboration et étude des émulsions, *Techniques de l'ingénieur* J2150 1-18
- Bückley J.S., Hirasaki G.J., Liu Y., Von Drasek S., Wang J.X., Gill B.S. **(1997)** Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils, *The American Institute of Chemical Engineers*, Spring National Meeting, Houston, TX, March 9-13, Paper 61f
- Bückley J.S. **(1999)** Predicting the Onset of Asphaltene Precipitation from Refractive Index Measurements, *Energy and Fuels*, 13, 328-332
- Camargo R. **(2001)** Propriétés rhéologiques de suspensions d'hydrates dans les bruts asphalténiques, *Thèse*, université Paris 6, France
- Camargo R., Palermo T. **(2002)** Rheological Properties of Hydrate suspensions in an asphaltenic Crude Oil, *4th International Conference on Gas Hydrate*
- Canet D., Boubel J.C., Canet-Soulas E. **(2002)** La RMN: Concepts, Méthodes et Applications: 2^{ème} édition, Dunod

Christenson H.K., Israelachvili J.N. **(1987)** Direct Measurements of Interactions and Viscosity of Crude Oils in Thin Films between Model Clay Surfaces, *Journal of Colloids and Interface Sciences*, 119 (1), 194-202

Christiansen R.L., Sloan E.D. **(1994)** Mechanisms and kinetics of hydrate formation, *Annual NY Acad. Science*, 715, 283-305

Choplin L., Marchal P. **(2007)** La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits, *Rhéologie*, 12, 9-18

Chougnnet A. **(2006)** Composite ciment/polymère: rhéologie, hydratation, *Thèse*, Université de Bretagne Occidentale, France

Clausse D., Gomez F., Pezron I., Komunjer L., Dalmazzone C. **(2005)** Morphology characterization of emulsions by differential Scanning calorimetry, *Journal of Colloid and Interface Science*, 117, 59-74

Couarraze G., Grossiort J.L. **(2000)** Initiation à la rhéologie, 3^e édition, Editions TEC and DOC

Dalmazzone D., Hamed N. **(2008)** Study of kinetics of formation of trichlorofluoromethane hydrates and methane hydrates in water in oil emulsion by microcalorimetry, *Proceeding of the 6th International Conference of Gas Hydrate*

The DIPPR V.2.3.0. (Design Institute for Physical Property Data), **(2008)** Information and Data Evaluation Manager, *AiCHE* and <http://dippr.byu.edu/product.asp>

Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. **(1987)** Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates, *Chemical Engineering Science*, 60, 1313-1321

Fidel-Dufour A. **(2004)** Influence d'additifs anti-agglomérants sur l'aggrégation et les propriétés de transport des hydrates de méthane dans des émulsions eau/dodécane, *Thèse*, École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France

Fidel-Dufour A., Gruy F., Herri J.M. **(2005)** Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing, *Chemical Engineering Society*, 61, 505-515

Flauder P. **(2006)** Synthèse de nano-particules d'oxydes de palladium à texture contrôlée, suivie in-situ par la relaxométrie RMN et diffusion de rayonnement, *Thèse*, École Nationale Supérieure de Lyon, France

Fouconnier B., Legrand V., Komunjer L., Clausse D., Bergflodt L., Sjöblom J. **(1999)** Formation of trichlorofluoromethane hydrate in w/o emulsions studied by differential Scanning Calorimetry, *Colloid Polymere Science*, 112, 105-108

Fouconnier B. **(2002)** Étude par calorimétrie de la formation d'hydrate de trichlorofluorométhane en émulsion: systèmes modèles pour l'étude des hydrates de gaz, *Thèse*, Université Technologique de Compiègne, France

Fouconnier B., Komunger L., Clausse D., Ollivon M. **(2002)** Study of CCl₃F hydrate in emulsions by the coupled DSC/XRDT technique, *3rd World Congress on Emulsion (CME), Lyon, France*

Fouconnier B., Komunger L., Ollivon M., Lesieur P., Keller G., Clausse D. **(2006)** Study of CCl₃F hydrate formation and dissociation in W/O emulsion by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction, *Fluid Phase Equilibra*, 250, 76-82

Gao S., Chapman W.G., House W. **(2005)** NMR and Viscosity Investigation of Clathrate Hydrate Formation and Dissociation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 7373-7379

Gao S., Chapman W. **(2005)** Measuring Hydrate Behaviour in Black Oil Emulsions using NMR, *American Chemical Society- Division of Petroleum Chemistry*, 49 (3 et 4)

Gmachowski L. **(2000)** Estimation of the size of fractal aggregates, *Colloids and surfaces*, 170, 209-216

Guéry J. **(2006)** Émulsions doubles cristallisables: stabilité, encapsulation et relargage, *Thèse, Université Paris VI, France*

Hamed Neijib **(2006)** Étude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans els fluides de forage off-shore par analyse calorimétrique différentielle haute pression, *Thèse, École des mines de Paris*

Herri J.M. **(1996)** Étude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ, *thèse, Université Pierre et Marie Curie, France*

Herri J.M., Pic J.S., Gruy F., Cournil M. **(1999)** Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing, *AIChE Journal*, 45 N°3, 590-602

Hoebler-Poteau Sandrine **(2006)** Relations entre les propriétés interfaciales et la stabilité des émulsions de brut lourd, *Thèse, Université Paris 6, France*

Jakobsen T., Sjöblom J., Ruoff P. **(1996)** Kinetics of gas hydrate formation in w/o emulsions. The model system trichlorofluoromethane/water/non ionic surfactant studied by means of dielectric spectroscopy, *Colloids and surfaces*, 112, 73-84

Kashchiev D., Firoozabadi A. **(2002)** Driving force for crystallization of gas hydrate, *Journal of crystal growth*, 241, 220-230

Kilpatrick P.K., asphaltene aggregation, <http://www.che.ncsu.edu/kilpatrick> **(2005)** Electronic Citation

Larpent C., Tensioactifs, *Techniques de l'ingénieur* K342 1-14

Mac Lean J.D., Kilpatrick P.K. **(1997)** Effects of Asphaltenes Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions, *Journal of Colloids and Interface Science* 196, 23-34

Mehta, A.P., Herbert, P.B., Cadena, E.R. and Weatherman, J.P., **(2002)** Fulfilling the Promise of Low Dosage Hydrate Inhibitors: Journey from Academic Curiosity to Successful Field Implementation, *OTC 14057*, Houston, Texas, 6-9 May 2002

Mills, P. **(1985)** Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions, *Journal de Physique – Lettres*, 46, L301-L309.

Munck J., Skold-Jorgensen S., Rasmussen P. **(1988)** Computations of the formation of gas hydrates, *Chemical Engineering Science*, 43 N°10, 2661-2672

Natarajan V., Bishnoi P.R., Kalogerakis N. **(1994)** Induction phenomena in gas hydrate nucleation, *Chemical Engineering Science*, 49 N°13, 2075-2096

Palermo, T., Siquin, A., Dhulesia, H. and Fourest, J.M. **(1997)** Pilot loop tests of new additives preventing hydrate plugs formation, *Multiphase'97, 7th International Conference on Multiphase*, Cannes, 133-147

Palermo, T., Maurel, P., **(1999)** Investigation of hydrates formation and hydrates transportation with and without dispersant additives under multiphase flow conditions, *in Multiphase'99, 9th International Conference on Multiphase*, Cannes, 1999, 567-582

Palermo, T., Mussumeci, A. and Leporcher, E. **(2004)** Could Hydrate Plugging Be Avoided Because of Surfactant Properties of the Crude and Appropriate Flow Conditions ? *OTC 16681*, Houston, Texas, 3-6 May 2004

Palermo T., Arla D., Borregales M., Dalmazzone C., Rousseau L. **(2005a)** Study of Agglomeration between Hydrate Particles in oil using Differential Scanning Calorimetry (DSC), *5th International Conference on Gas Hydrate*

Palermo T., Fidel-Dufour A., Maurel P. **(2005b)** Model of Hydrates Agglomeration – Application to Hydrates Formation in an Acidic Crude Oil, *5th International Conference Gas Hydrate*

Parrish W.R., Prausnitz J.M. **(1972)** Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 11 N°1, 26-35

Pauchard V., Darbouret M., Palermo T., Peytavy J.L. **(2006)** Gas Hydrate Slurry Flow in a Black Oil. Prediction of Gas Hydrate Particles Agglomeration and Linear Pressure Drop, *Proceeding of 13th International Conference of Multiphase Production Technology*, Edinburgh UK, 343-355

Pic J.S. **(1999)** Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane, *Thèse*, Ecole des mines de Saint Etienne, France

Potani Andrew A. **(1991)** On the mechanism of aggregation in the shear flow of suspensions, *Journal of colloid and Interface Science*, 145(1), 140-157

Semomulya C. **(2001)** The effect of shear on flocculation and floc size/structure, *PhD Thesis*, The University of New South Wales, Australia

- Shamlou P.A., Stavrinides S., Titchener-Hooker N., Hoare M. **(1994)** Growth-independent breakage frequency of protein precipitates in turbulently agitated bioreactors, *Chemical Engineering Science*, 49 N°16, 2647-2656
- Sinquin A., Palermo T., Peysson Y. **(2004)** Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions, *Oil and gas Science and technology- Revue IFP*, 59 N°1, 41-57
- Skovborg P., Ng H.J., Rasmussen P., Mohn U. **(1992)** Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates, *Chemical Engineering Science*, 48 N°3, 445-453
- Skovborg P., Rasmussen P. **(1993)** A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrate, *Chemical Engineering Science*, 49 N°8, 1131-1143
- Snabre P., Mills P. **(1998)** Rheology of concentrated suspensions of viscoelastic particles, *Journal of Colloids and Surfaces*, 152, 79-88
- Speight J.G. **(2004)** Petroleum Asphaltenes Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum, *Oil and gas Science and Technology- Revue IFP*, Vol.59 N°5, 467-477
- Sugier, A., Bourgmayer, P., Behar, E. and Freund E., **(1990)**, Method of Transporting a hydrate Forming Fluid, *US Paten*, number 4,915,176
- Vidal J. **(1997)** Thermodynamique. Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, *Editions Technip*, Paris
- Vysniauskas A., Bishnoi P.R. **(1982)** A kinetic study of methane hydrate formation, *Chemical Engineering Science*, 38 N°7, 1061-1072
- Wang J.X., J.S.Buckley **(2001)** An experimental Approach to Prediction of Asphaltene Flocculation, *Society of Petroleum Engineers, SPE* 64994
- Wittstruck T .A., Wallace S.B., Buswell A.M., Rodebush W.H. **(1961)** Solid hydrates of some halomethanes, *Journal of Chemical Engineering*, 6 N°3, 343-346
- Yang, S., Kleehammer, D.M., Huo, Z., Sloan, E.D.and Miller, K.T. **(2004)** Temperature dependence of particle-particle adherence forces in ice and clathrate hydrates. *J. of Colloid and Int. Sc.*, 277, 335-341
- Yen T.F., Dickie J.P. **(1967)** Macrostructures of the Aliphaltic Fractions by Various Instrumental Methods, *Analytical Chemistry*, 39, n°14, 1847-1852
- Zimmerman J.R., Brittin W.E. **(1957)** Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel, *Nuclear Magnetic Resonanace in Multiple Phase Systems*, 61, 1328-1333

Figure I. 1 : Exemples de représentation schématique d'une molécule d'asphaltène [Arla, 2006].....	19
Figure I. 2 : Méthode de fractionnement SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes) d'un brut pétrolier [Speight, 2004]	20
Figure I. 3 : Schéma de l'agrégation d'asphaltènes [Yen, 1967], [Hoebler-Poteau, 2006], [Kilpatrick, 2005].....	20
Figure I. 4 : Schéma de la relation stabilité de l'émulsion/ floculation des asphaltènes.....	21
Figure I. 5 : Arrangement des molécules d'eau autour d'un atome apolaire de petite taille = cage d'hydrate.....	22
Figure I. 6 : répartition structure/ nombre d'hydratation en fonction du diamètre des molécules de gaz [Fouconnier, 2002]	24
Figure I. 7 : Structure des hydrates [Fouconnier, 2002].....	24
Figure I. 8 : Courbe de dissociation d'hydrate de gaz naturel [Sinquin, 2004]	25
Figure I. 9 : Structure d'hydrate de type II.....	26
Figure I. 10 : Photographie d'un bloc d'hydrate de Fréon.....	27
Figure I. 11 : Équilibre de phase gaz / eau/ hydrate pur [Munck, 1988].....	27
Figure I. 12 : Équilibre de phase de gaz naturel/ eau/ hydrates [Munck, 1988]	28
Figure I. 13 : Diagramme de phase P-T gaz/ eau/ hydrate [Hamed, 2006]	30
Figure I. 14 : Description du système gaz liquide hydrate et de leurs potentiels chimiques pendant la formation d'un hydrate de gaz [Kashkiev, 2002]	31
Figure I. 15 : Schéma illustrant la théorie du double film [Herri, 1999]	34
Figure I. 16 : Schéma représentant les différentes concentrations dans un mélange gaz/liquide.....	35
Figure I. 17 : Diagramme de phase du système binaire eau / trichlorofluorométhane [DIPPR, 2008].....	43
Figure I. 18 : Évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique effective	48
Figure I. 19 : Représentation de l'augmentation de la taille des gouttes après dissociation des hydrates [Palermo, 2005 a]	50
Figure I. 20 : Thermogrammes DSC de dissociation d'hydrate de méthane pour des émulsions avec les huiles A, B et C pour des cycles successifs de formation-dissociation [Palermo, 2005 a]	51
Figure I. 21 : Thermogrammes DSC de la formation d'hydrate de méthane avec l'huile A [Palermo, 2005 a]	53
Figure I. 22: Thermogrammes DSC de la première formation d'hydrate de méthane avec les huiles A, B et C [Palermo, 2005 a]	53
Figure I. 23 : Représentation du mécanisme de cristallisation / agglomération par contacts [Palermo, 2005 a]	54
Figure I. 24 : Schéma de la boucle de circulation	55
Figure I. 25 : Viscosité relative = f (temps) [Fidel Dufour, 2004]	57
Figure I. 26 : Schéma de la boucle pilote multiphase de Solaize [Palermo, 2005 b]	58
Figure I. 27 : Test de comparaison entre modèle et expérience [Palermo, 2005 b].....	59
Figure I. 28 : Comparaison entre le calcul et les données expérimentales obtenues pour des suspensions d'hydrate dans une huile brute asphalténique [Camargo, 2002]	62
Figure I. 29 : Modèle de cristallisation et d'agglomération par forces capillaires	63
Figure I. 30 : Carte de prédiction pour un tube de 5 cm de diamètre: comparaison entre expérience et modèle, wc = fraction volumique initiale en eau [Pauchard, 2006]	65

Figure II. 1 : Photographies microscopie optique des mélanges asphaltènes SINCOR I7 / xylène / dodécane	71
Figure II. 2 : Hélice utilisée en rhéologie pour les systèmes de suspensions d'hydrate – schéma et dimensions du cylindre équivalent. $h = 34 \text{ mm}$; $R_e = 18.35 \text{ mm}$; $R = 16.5 \text{ mm}$; $R_i = 13.95 \text{ mm}$; $l = 8 \text{ mm}$	72
Figure II. 3 : Hélice RMN et montage sur l'appareillage RMN.....	73
Figure II. 4 : Schéma de la géométrie cylindre coaxiaux, de rayons R_1 et R_2 , et de hauteur h .	74
Figure II. 5 : Principe de l'analogie Couette [Choplin, 2007].....	75
Figure II. 6 : Photographie du Rhéomètre AR 2000	76
Figure II. 7 : Photographie du Rhéomètre Anton Paar MCR301	77
Figure II. 8: Evolution de la viscosité : exemple de l'émulsion XDA contenant 15% d'eau.....	78
Figure II. 9 : Basculement de l'aimantation après une impulsion RF autour de x , d'angle $\pi/2$: $(\pi/2)_x$ et exemple de séquence de pulse	79
Figure II. 10 : Séquence Free Induction Decay FID.....	81
Figure II. 11 : Signal FID de suspensions de particules de latex de différentes fractions massiques dans de l'eau	82
Figure II. 12 : Séquence d'écho solide	83
Figure II. 13 : Écho solide d'une suspension de particules de Latex dans de l'eau	83
Figure II. 14 : Écho de spin	84
Figure II. 15 : Séquence CPMG	84
Figure II. 16 : Signal CPMG de suspensions de particules de latex dans de l'eau à différentes concentrations en masse	85
Figure II. 17 : Schéma de particules solides	86
Figure II. 18 : $1/T_2=f(c)$ pour les suspensions de particules de Latex dans l'eau.....	88
Figure II. 19 : Mesure Écho Solide+FID: Variation du temps de relaxation spin-spin en fonction de l'état des espèces	89
Figure II. 20 : Mesure CPMG (à gauche) et FID (à droite) successives sur le même échantillon de particules d'hydrate de Fréon	89
Figure II. 21 : $M_{sol} / M_{tot}=f(x)$ pour les suspensions de particules de Latex dans l'eau	90
Figure II. 22 : Montage de Résonance Magnétique Nucléaire.....	90
Figure II. 23 : Signaux FID d'une émulsion eau dans xylène/dodécane concentrée à 15% en masse d'eau et cisailée à $25s^{-1}$	91
Figure II. 24 : Conversion de l'eau en glace dans l'émulsion eau dans xylène/dodécane concentrée à 15% en masse d'eau et cisailée à $25s^{-1}$	92
Figure II. 25 : Signaux FID d'une émulsion eau dans xylène/Fréon concentrée à 20% en masse d'eau et cisailée à $500s^{-1}$	93
Figure II. 26 : Vue d'ensemble.....	95
Figure II. 27 : Partie inférieure	95
Figure II. 28 : Partie supérieure	95
Figure II. 29 : Photographie et schéma des cellules pression	96
Figure III. 1 : Schéma de l'émulsion modèle pour le système glace	99
Figure III. 2 : Photographies de microscopie optique des mélanges asphaltènes SINCOR I7 / xylène / dodécane.....	100
Figure III. 3 : Micro capillaire de $200\mu m$	101
Figure III. 4 : Dégroupage, comptage, mesure des tailles de gouttes	101
Figure III. 5 : Analyse statistique de la taille des gouttes d'eau dans une émulsion eau / xylène / asphaltène XA à $20^\circ C$ en fonction de l'endroit du prélèvement.....	102
Figure III. 6 : Émulsion eau dans xylène (XA).....	103

Figure III. 7 : Émulsion eau dans xylène/dodécane (XDA)	103
Figure III. 8 : Thermogramme DSC d'une émulsion eau (30%) dans xylène + asphaltène (XA): cristallisation/fusion à 1°C/min.....	103
Figure III. 9 : Thermogramme DSC d'une émulsion eau dans xylène / dodécane + asphaltène (XDA): cristallisation/fusion à 1°C/min	104
Figure III. 10 : Thermogramme DSC du mélange xylène/dodécane/asphaltènes.....	105
Figure III. 11 : Programme de température subit par les échantillons XA et XDA et grandeurs déterminées en rhéologie et RMN	106
Figure III. 12 : Temps de latence : comparaison t_i RMN  et t_a rhéologie  pour la phase continue xylène + asphaltènes (XA)	108
Figure III. 13 : Temps de latence : comparaison t_i RMN  et t_a rhéologie  pour la phase continue xylène/dodécane+ asphaltènes (XDA).....	109
Figure III. 14 : Temps de cristallisation Δt_{crist} (RMN)  et temps d'agglomération Δt_{aggl} (rhéologie)  pour la phase continue xylène + asphaltènes (XA).....	110
Figure III. 15 : Évolution de la conversion d'eau en glace pour les émulsions XA : a) 2% eau, b) 5% eau, c) 10% eau et d) 15% eau en masse	111
Figure III. 16 : Temps $\frac{1}{2}$ en fonction de la proportion finale de H solide dans l'échantillon pour les émulsions XA.....	112
Figure III. 17 : Temps de cristallisation: comparaison Δt_{crist} RMN  et Δt_{aggl} rhéologie  pour la phase continue xylène/dodécane+ asphaltènes (XDA).....	113
Figure III. 18 : Évolution de la conversion d'eau en glace pour les émulsions XDA : a) 2% eau, b) 5% eau, c) 10% eau et d) 15% eau en masse	114
Figure III. 19 : Temps $\frac{1}{2}$ en fonction de la proportion finale de H solide dans l'échantillon pour les émulsions XDA.....	115
Figure III. 20 : Conversion des gouttes d'eau en cristaux de glace pour les systèmes XA et XDA	115
Figure III. 21 : Temps $\frac{1}{2}$ de cristallisation en fonction de la fraction volumique solide pour les émulsions XA et XDA.....	116
Figure III. 22 : Émulsion XA 30% d'eau en masse observée par microscopie optique	118
Figure III. 23 : Émulsion XDA 30% d'eau en masse observée par microscopie optique	118
Figure III. 24 : Photographies prises par microscopie optique des mélanges asphaltènes/xylène/Fréon à T=5°C	120
Figure III. 25 : Émulsion eau dans xylène/Fréon + asphaltènes (XFA).....	121
Figure III. 26 : Thermogramme DSC d'une émulsion eau dans xylène/Fréon + asphaltène (XFA)	121
Figure III. 27 : Taux de conversion des F liquides introduits en F solides	123
Figure III. 28 : Temps d'induction de la cristallisation pour les hydrates de Fréon.....	124
Figure III. 29 : Temps de latence : comparaison t_i RMN  et t_a rhéologie  pour les hydrates de Fréon.....	125
Figure III. 30 : Temps de cristallisation Δt_{crist} (RMN)  pour la formation d'hydrate de Fréon.....	125
Figure III. 31 : Évolution de la conversion des F liquides introduits en F solides pour les émulsions XFA : a) 10% eau, b) 13% eau, c) 20% eau et d) 30% eau	126
Figure III. 32 : Temps $\frac{1}{2}$ en fonction de la proportion finale de F solide dans l'échantillon pour les émulsions XFA.....	127
Figure III. 33 : Temps de cristallisation Δt_{crist} (RMN)  et temps d'agglomération Δt_{aggl} (rhéologie)  pour la formation d'hydrate de Fréon.....	129
Figure III. 34 : Émulsion XFA 30% d'eau en masse observée par microscopie optique	130
Figure III. 35 : Rhéogrammes des différentes émulsions et suspensions XA : a) 2% eau, b) 5% eau, c) 10% eau, d) 15% eau et e) 30% eau en masse	134

Figure III. 36 : Rhéogrammes des différentes émulsions et suspensions XDA : a) 2% eau, b) 5% eau, c) 10% eau et d) 15% eau en masse.....	136
Figure III. 37 : Rhéogrammes des différentes émulsions et suspensions XFA : a) 5% eau, b) 15% eau, c) 20% eau et d) 30% eau en masse.....	139
Figure III. 38 : Exemple de courbe de dissociation pour le système XA contenant 5% d'eau en masse soumis à un cisaillement de $50s^{-1}$	141
Figure III. 39 : Exemple de courbe de dissociation pour le système XFA contenant 7% d'eau en masse soumis à un cisaillement de $250s^{-1}$	142
Figure III. 40 : Loi de puissance pour le système XA	144
Figure III. 41 : Le système XDA (non représentation en loi de puissance).....	145
Figure III. 42 : Loi de puissance pour le système XFA	145
Figure III. 43 : Domaines de valeurs des fractions volumiques effectives pour les différents systèmes.....	146
Figure III. 44 : Schéma mettant en évidence la dépendance de la contrainte avec uniquement le cisaillement et non la combinaison viscosité / cisaillement	147
Figure III. 45 : Barres de sensibilité au cisaillement pour la loi de puissance pour le système XA	148
Figure III. 46 : Barres de sensibilité au cisaillement pour la loi de puissance pour le système XFA.....	149
Figure III. 47 : Barres d'erreur sur les paramètres x et τ_0^* pour le système XA.....	149
Figure III. 48 : Barres d'erreur sur les paramètres x et τ_0^* pour le système XFA.....	150

Figure IV. 1 : Evolution de la viscosité pendant la cristallisation isotherme et l'agglomération de particules de glace dans les systèmes XA et XDA.....	156
Figure IV. 2 : Evolution de la viscosité pendant la cristallisation isotherme et l'agglomération de particules d'hydrate de Fréon.....	157
Figure IV. 3 : Représentation de la fraction volumique effective d'un agglomérat	157
Figure IV. 4 : Schéma de la rupture ou de l'érosion d'un agglomérat après sa formation.....	158
Figure IV. 5 : Schéma de la variation de la taille des agrégats pour des sphères dures : mécanisme d'agglomération + rupture.....	159
Figure IV. 6 : Schéma de la variation de la taille des agglomérats en présence de gouttes d'eau : mécanisme de cristallisation + agglomération + rupture	159
Figure IV. 7 : Schéma de la compaction ou du réarrangement d'un agglomérat après sa formation	160
Figure IV. 8 : Loi de puissance pour la suspension d'hydrate de Fréon dans un mélange xylène + 0.3% asphaltènes.....	161
Figure IV. 9 : Représentation de la cristallisation/agglomération/rupture pour le système XA	162
Figure IV. 10 : Comparaison temps d'apparition de l'agglomération t_a (rhéologie) et temps d'induction avant cristallisation t_i + temps de cristallisation $\Delta t_{crist}(RMN)$ pour le système XDA	163
Figure IV. 11 : Représentation de la cristallisation/agglomération/rupture pour le système XDA	164
Figure IV. 12 : Représentation de la cristallisation/agglomération/rupture pour le système XFA.....	164
Figure IV. 13 : Schéma du phénomène de cristallisation/agglomération par contacts.....	165
Figure IV. 14 : Schéma représentant la fraction volumique locale d'un agglomérat	169

Figure IV. 15 : Schéma des différents types de pressions de cohésion au sein d'un agglomérat	170
Figure IV. 16 : Influence de la valeur de la pression de cohésion τ_1 sur le modèle agglomération/rupture simple	176
Figure IV. 17 : Influence de la valeur du cisaillement sur le modèle agglomération/rupture simple.....	177
Figure IV. 18 : Influence de la valeur des temps caractéristiques sur le modèle agglomération/rupture simple	178
Figure IV. 19 : Influence de la valeur de la dimension fractale sur le modèle agglomération/rupture simple	179
Figure IV. 20 : Influence de la valeur de la fraction volumique en eau sur le modèle agglomération/rupture simple	179
Figure IV. 21 : Influence de la fraction volumique en eau sur le modèle agglomération/rupture dépendant de la taille.....	181
Figure IV. 22 : Influence de la valeur de la dimension fractale sur la viscosité au cours du temps pour le modèle agglomération / rupture dépendante de la taille de l'agglomérat....	182
Figure IV. 23 : Influence de la valeur du rapport $\frac{\theta_a}{\theta_k}$ sur les valeurs de la viscosité au cours du temps	183
Figure IV. 24 : Fonction f issue des données du modèle de bilan de population pour $\tau_1 = 1000$ Pa	185
Figure IV. 25 : Fonction f issue des données du modèle de bilan de population pour $\tau_1 = 5000$ Pa	186
Figure IV. 26 : Fraction volumique en eau de 33.6% et vitesse de cisaillement de $500s^{-1}$	187
Figure IV. 27 : Fraction volumique en eau de 15.1% et vitesse de cisaillement de $100s^{-1}$	187
Figure IV. 28 : Fraction volumique en eau de 8.4 % et vitesse de cisaillement de $250s^{-1}$	188
Figure IV. 29 : Fraction volumique en eau de 33.9 % et vitesse de cisaillement de $250s^{-1}$	188
Figure IV. 30 : Evolution de la taille des agrégats au cours du temps – Exemple d'une fraction volumique en eau de 33.6% et vitesse de cisaillement de $500s^{-1}$	189
Figure IV. 31 : Influence du changement de valeur de la dimension fractale sur la forme du pic de viscosité.....	192

Tableau I. 1 : Propriétés des solvants non polaires permettant d'extraire les asphaltènes	19
Tableau I. 2 : Données de pression-température pour des équilibres eau /Fréon [Wittstruck, 1961].....	42
Tableau I. 3 : Chaleur de dissociation et taux de conversion pour des cycles successifs de formation-dissociation.....	52
Tableau II. 1 : Paramètres choisis pour les mesures RMN	87
Tableau II. 2 : Calculs d'erreur pour le système glace.....	93
Tableau II. 3 : Calculs d'erreur pour le système hydrate	94
Tableau III. 1 : Sur stœchiométrie en fonction de la teneur en eau des émulsions.	122
Tableau III. 2 : Temps d'apparition de l'agglomération obtenus à -5°C et 250 s ⁻¹	124
Tableau III. 3 : Temps d'apparition de l'agglomération à -5°C avec une fraction massique en eau de 30%	124
Tableau III. 4 : Temps d'apparition de l'agglomération à 250s ⁻¹ avec une teneur en eau de 10%	124
Tableau III. 5 : Temps d'agglomération Δt_{agglo} obtenus à -5°C et 250 s ⁻¹ en rhéologie	128
Tableau III. 6 : Temps d'agglomération Δt_{agglo} obtenus à -5°C et 100 s ⁻¹ en rhéologie	128
Tableau III. 7 : Temps d'agglomération Δt_{agglo} obtenus à -5°C avec une fraction massique en eau de 30% en rhéologie	128
Tableau III. 8 : Temps d'agglomération Δt_{agglo} obtenus à -5°C avec une fraction massique en eau de 10% en rhéologie	128
Tableau III. 9 : Temps d'agglomération Δt_{agglo} obtenus à 250s ⁻¹ avec une fraction massique en eau de 10% en rhéologie	128
Tableau III. 10 : Comparaison des viscosités vraies et mesurées en utilisant une géométrie type hélice de 9.75 mm de rayon Couette équivalent	140
Tableau III. 11 : Récapitulatif des valeurs de viscosité des suspensions pour le système XA143	
Tableau III. 12 : Récapitulatif des valeurs de viscosité des différentes suspensions pour le système XDA.....	143
Tableau III. 13 : Récapitulatif des valeurs de viscosité des différentes suspensions pour le système XFA.....	144
Tableau III. 14 : Tableau récapitulatif des principaux résultats de l'étude expérimentale	152
Tableau IV. 1 : Valeurs des paramètres pour les différents tests de sensibilité du modèle...	175
Tableau IV. 2 : Influence des paramètres sur le pic et la viscosité finale.....	184
Tableau IV. 3 : Tableau répertoriant les différentes valeurs des paramètres $\frac{\theta_a}{\theta_k}, \theta_k, D, \tau_1$ pour $\dot{\gamma}$ et ϕ donnés.....	189

N° d'ordre : 505 GP

Emilie COLOMBEL

CRYSTALLISATION AND AGGLOMERATION OF FREON HYDRATE PARTICLES IN A WATER IN OIL EMULSION : EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING

Speciality : Process Engineering

Keywords : Hydrates, Freon, ice, emulsion, crystallisation, agglomeration, NMR, rheology, modeling

Abstract :

This work deals with the problem of pipeline blockage by gas hydrates during oil production. Gas hydrates are crystals resulting from water and gas molecules association under high pressure and low temperature conditions. Such thermodynamical conditions are generally encountered in oil production, particularly for deep offshore fields or cold areas. Due to agglomeration process, hydrate occurrence leads to plug formation.

The main objective of this study is to improve our understanding in the mechanisms involved in the agglomeration process, particularly for water in oil emulsions. Results have allowed us to supply a theoretical model of agglomeration. A model system of Ice and Freon hydrates dispersed in xylene with asphaltenes as surfactant is used. As Freon hydrates form under atmospheric pressure at low temperature, it allows us to apply different techniques without being limited by pressure conditions. The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique is mainly used. It makes the measurement of the ratio between solid hydrogen or fluorine in ice or hydrate and total hydrogen or fluorine in the sample possible - enabling to know the quantity of formed ice or hydrates. Thus, a kinetic study is realized, enabled to know the quantity of ice and hydrate formed. To complete this work, optical microscopy with cooling cell is used to get direct observations of agglomeration. The rheometry technique is also used. It enables us to study the evolution of the apparent viscosity of the system during ice or hydrate formation and plugging. These techniques can also be applied to study real systems like methane hydrates in crude oils under field conditions. Moreover, an interpretation, which couples rheology, crystallisation and agglomeration, is studied and leads to a model.

N° d'ordre : 505 GP

Emilie COLOMBEL

CRISTALLISATION ET AGGLOMERATION DE PARTICULES D'HYDRATE DE FREON DANS UNE EMULSION EAU DANS HUILE : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION

Spécialité: Génie des procédés

Mots clefs : Hydrates, Fréon, Glace, Emulsion, cristallisation, agglomération, RMN, rhéologie, modélisation

Résumé :

Ce travail traite du problème du bouchage des pipelines par des particules d'hydrates de gaz dans la production de pétrole. Les hydrates de gaz sont des composés cristallins qui se forment à partir de l'association d'eau et de molécules de gaz à haute pression et basse température. De telles conditions thermodynamiques sont rencontrées pendant la production et le transport de pétrole, particulièrement en offshore profond ou dans des zones froides. A cause de ce processus d'agglomération, l'apparition d'hydrate peut mener à la formation de bouchons.

Cette étude a pour but d'améliorer la compréhension de ce mécanisme d'agglomération, dans le cas d'une émulsion eau dans huile. Par conséquent, l'agglomération des particules de glace et d'hydrate est comparée. L'agglomération des particules de glace et d'hydrate de trichlorofluoromethane ou fréon (CCl_3F) dispersées dans le xylène avec des asphaltènes comme tensioactif est choisie comme système modèle. Comme les hydrates de trichlorofluoromethane (CCl_3F) sont stables à pression atmosphérique, ils permettent d'utiliser des techniques d'analyses sans être limité par les conditions de pression. La technique de Résonance Magnétique Nucléaire RMN est utilisée. La grande différence entre le temps de relaxation des solides et des liquides est utilisée afin de contrôler in situ le rapport entre la quantité d'entités (hydrogène ou fluor) solides et total en fonction du temps et des conditions contrôlées de cisaillement. Ainsi, une étude cinétique est réalisée, ce qui permet de connaître la quantité de glace ou d'hydrate formée ; La viscosité apparente du système, pendant la cristallisation et le bouchage, est également suivie grâce à des mesures rhéologiques afin de caractériser l'agglomération des particules. Pour compléter cette étude, des observations en microscopie optique avec une cellule thermostatée est utilisée afin d'obtenir des observations directes de l'agglomération. Cette approche expérimentale nous permet de discuter des différents mécanismes d'agglomération de la glace et de l'hydrate dans une phase hydrocarbure et de les modéliser.